Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 81
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

André BONAME

Ingénieur-Chimiste

de l'École supérieure de Chimie de Mulhouse.

Ire Thèse :

SUR LA SÉPARATION POTENTIOMÉTRIQUE DES HALOGÉNURES.

IIme Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Mars 1931 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN
MIGNONAC } Examinateurs.
FLATT

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1931

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 81
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

André BONAME

Ingénieur-Chimiste

de l'École supérieure de Chimie de Mulhouse.

Ire Thèse :

SUR LA SÉPARATION POTENTIOMÉTRIQUE DES HALOGÉNURES.

IIme Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 Mars 1931 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
ROMANN
MIGNONAC } Examinateurs.
FLATT

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON - P. TH. MULLER
Professeurs honoraires . H. VILLAT - GIGNOUX - FRECHET
Professeurs :

G. VALIRON	Analyse supérieure
P. WEISS	Physique générale
H. OLLIVIER	Physique générale
L. HACKSPILL	Chimie minérale
N.	Chimie organique
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD	Botanique
E. TERROINE	Physiologie générale
J. de LAPPARENT	Pétrographie
E. CHATTON	Biologie générale
R. THIRY	Mécanique
G. CERF	Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD	Physique expérimentale
P. FLAMANT	Mathématiques générales
E. CORNEC	Chimie générale
P. de BEAUCHAMP	Biologie générale
L. BOUNOURE	Zoologie
G. FŒX	Physique générale
H. CHERMEZON	Botanique
G. REMPP	Physique du Globe
R. ROMANN	Chimie physique et électro-chimie
N.	Astronomie

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

N.	Minéralogie
J. LAGARDE	Botanique
CH. STÆHLING	Chimie appliquée
J. LACOSTE	Physique du Globe
G. HUGEL	Chimie du Pétrole
H. WEISS	Physico Chimie du Pétrole
H. MILLOUX	Mathématiques
A. ROUSSEL	Mathématiques générales
P. SOLEILLET	Physique mathématique
M. FAILLEBIN	Chimie appliquée
R. BONNET	Physique biologique
G. MIGNONAC	Chimie organique

Secrétaire : G. CUVIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

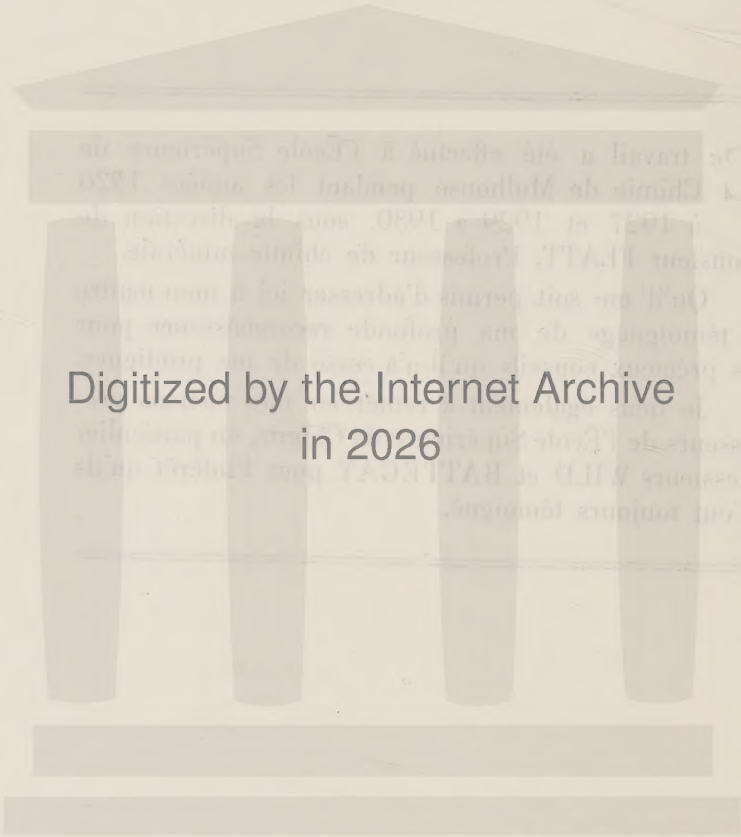
A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

Ce travail a été effectué à l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse pendant les années 1926 à 1927 et 1929 à 1930, sous la direction de Monsieur FLATT, Professeur de chimie minérale.

Qu'il me soit permis d'adresser ici à mon maître le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens également à remercier mes anciens professeurs de l'École Supérieure de Chimie, en particulier Messieurs WILD et BATTEGAY pour l'intérêt qu'ils m'ont toujours témoigné.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0037

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE

Dans ce travail nous nous sommes préoccupé de trouver des méthodes qui permettent de doser le chlorure, le bromure et l'iodure dans un mélange où les trois halogénures sont coexistants*; nous avons tout particulièrement envisagé le cas où l'halogénure à déterminer se trouve en très faible proportion par rapport aux deux autres.

Le problème de la séparation quantitative des halogénures préoccupe depuis fort longtemps les analystes.

Etant donné la grande analogie entre les trois halogènes chlore, brome et iode, les méthodes qui ont été préconisées ne donnent que difficilement des résultats précis, surtout lorsqu'il s'agit de doser un halogénure accompagné de grandes quantités des deux autres.

Les recherches ont été basées sur les différences qui existent entre les halogènes : différences de pouvoir réducteur des acides halogenhydriques, différence de solubilité de certains halogénures métalliques, différences de poids atomiques.

Et c'est ainsi qu'il nous est possible de grouper les méthodes que nous trouvons dans la littérature en trois catégories :

a) les méthodes par oxydation fractionnée,

b) les méthodes par précipitation fractionnée,

c) les méthodes indirectes.

---

a) *Les méthodes par oxydation fractionnée.*

Elles utilisent les pouvoirs réducteurs différents des trois acides halogenhydriques : l'acide iodhydrique étant le réduc-

---

* Nous faisons abstraction de l'anion fluorure qui au point de vue analytique diffère complètement des trois halogénures cités. La présence des fluorures ne gênera donc aucunement les dosages que nous préconiserons.

teur le plus fort, l'acide chlorhydrique le réducteur le moins fort, et l'acide bromhydrique occupant une place intermédiaire. Un oxydant fort agissant sur un mélange des trois acides mettra donc en liberté successivement l'iode, le brome et finalement le chlore.

Déjà Reimann (1) en 1860 avait su tirer parti de cette propriété distinctive pour reconnaître qualitativement les iodure et bromure dans un mélange d'halogénures: il faisait goutter de l'eau de chlore dans le mélange à analyser et caractérisait l'halogène libéré par la coloration avec laquelle il se dissolvait dans un solvant non miscible avec l'eau tel que le sulfure de carbone, le chloroforme ou l'éther.

Mais cette différence des pouvoirs réducteurs devait également permettre par un choix judicieux des oxydants de libérer sélectivement les halogènes, et il est alors aisé de les séparer de la solution aqueuse, soit par extraction au moyen d'un solvant inerte et non miscible avec l'eau, soit par distillation ou par entraînement dans un courant gazeux, et dont on peut faire ensuite le dosage suivant une des méthodes habituelles.

Ce principe a guidé un grand nombre de chercheurs et il semble qu'actuellement toute la gamme des oxydants ait été envisagée. Voici d'abord une énumération succincte des oxydants qui ont été préconisés pour l'oxydation de l'iodure en iode:

1) Les sels ferriques en milieu acide sont proposés par Duflos (2), Reichardt (3), Villiers et Fayolle (4), Weiss (5) et Hibbard (6).

2) L'acide nitreux ou les nitrites en solution sulfurique ont été étudiés par Grange (7), Fresenius (8), Gooch et Ensign (9).

3) L'acide chromique est préconisé par Donath (10); Krutwig (11) opère par voie sèche en chassant l'iode par fusion avec du bichromate.

4) L'eau oxygénée en milieu acétique se trouve mentionnée par Cook (12) et P. Jannasch (13).

5) L'arséniate de sodium en milieu sulfurique est réduit par l'iodure en acide arsénieux qui peut être titré, suivant Gooch et Browning (14), après élimination de l'iode mis en liberté.

6) L'iodate de potassium est un oxydant sélectif de l'iodure en présence d'acide benzoique comme l'a montré Kolthoff (15).

7) L'eau de brome titrée est indiquée par Lebeau (16) : on titre en présence de CS_2 et de carmin d'indigo qui est décoloré par la première goutte d'eau de brome ajoutée en excès.

8) Une série de méthodes est basée sur l'oxydation anodique fractionnée des halogénures. Vortmann (17) et Schay (18) travaillent avec des anodes en platine et obtiennent les halogènes libres, alors que Specketer (19) les dépose sous forme d'halogénures d'argent sur une anode en argent.

D'autres auteurs ont préconisé de pousser l'oxydation jusqu'à l'acide iodique et dans cet ordre d'idées nous trouvons mentionnés comme oxydants :

9) L'eau de chlore par Winckler (20), Weszelsky (21) et Cornec (22), l'acide hypochloreux par Dunn (23). L'excès d'oxydant est éliminé par ébullition et l'iodate titré iodométriquement.

10) Le chromate en présence d'acide sulfurique est indiqué par Baubigny et Chavannes (24).

11) Le permanganate en milieu alcalin par Pison et Bernier (25) qui détruisent l'excès d'oxydant par l'alcool.

12) L'oxydation anodique peut également être faite en milieu alcalin suivant E. Müller (26) qui obtient ainsi l'oxydation de l'iodure en iodate.

Un nombre tout aussi important d'oxydants a été étudié pour l'oxydation sélective des bromures en brome, en l'absence des iodures.

1) Les bioxydes de plomb et de manganèse en milieu acétique ont été envisagés par Vortmann (27).

2) L'acide chromique à chaud est préconisé successivement par Guyard (28), Dechan (29), Carnot (30), Clausmann (31), Hibbard (32), et Cornec (33).

3) Le permanganate de potassium a été envisagé par différents auteurs qui lui associent des composés capables de conférer à la solution une acidité convenable ; ainsi Berglund (34), travaille en présence de bisulfate de potassium, Jannasch et Aschoff (35) en présence d'acide acétique et d'acétate de sodium, Baubigny et Rivals (36) avec du sulfate de

cuivre, Weiss (37), avec du sulfate ferrique et finalement White (38) et Schierholz (39) avec du sulfate d'aluminium.

4) L'acide iodique en milieu sulfurique est proposé par Bugarszky (40) et Andrews (41).

5) L'eau oxygénée et le peroxyde de baryum peuvent servir à l'oxydation des bromures en milieu sulfurique suivant les indications de Jannasch (42) et de Cavazzi (43).

6) Le persulfate de potassium en milieu neutre est préconisé par Engel (44).

7) Les acides sélénique et tellurique sont signalés par Gooch et ses collaborateurs Blumenthal (45) et Cole (46).

8) L'oxydation anodique, déjà mentionnée pour l'iodure, peut également servir dans le cas du bromure.

Finalement l'oxydation en bromate a aussi été proposée :

9) L'eau de chlore en milieu alcalin permet cette oxydation, comme l'a montré Weszelszky (47).

Nous n'avons pas compris dans cette énumération un certain groupe de méthodes plus récentes également basées sur l'oxydation fractionnée des halogénures, mais qui diffèrent essentiellement des méthodes citées précédemment par le fait que l'on ajoute à la solution un corps susceptible de réagir avec l'halogène libéré.

A l'origine des ces méthodes, nous trouvons un travail de Mc Culloch (48) qui préconisait un dosage d'iodure ou de bromure, à côté de chlorure, basé sur un titrage par le permanganate en milieu fortement chlorhydrique et en présence de chloroforme. Le virage était indiqué par la décoloration du solvant, décoloration à attribuer suivant l'auteur à la formation des composés ICl ou BrCl. Cette décoloration avait donc lieu lorsque deux équivalents d'oxydant avaient été ajoutés par équivalent d'iodure ou de bromure. L'application de ce principe se montrait encourageante pour l'iodure, mais donnait une précision tout à fait insuffisante dans le dosage du bromure à côté de chlorure.

Pour obtenir des résultats précis dans ce dernier cas, Mc Culloch a eu l'idée de travailler en milieu fortement chlorhydrique en présence d'acide cyanhydrique et de chlorure manganeux.

Il oxyde le bromure en BrCN au moyen d'une quantité connue de permanganate et détermine l'excès de ce réactif

en ajoutant à la solution une quantité connue d'iodure de potassium; l'excès de ce réducteur est à son tour établi par le titrage avec du permanganate en présence de chloroforme suivant le procédé indiqué ci-dessus.

Tout en conservant cette oxydation en présence d'acide cyanhydrique, d'autres auteurs ont cherché à réduire le nombre des opérations que nécessitait la méthode de Mc Culloch.

Ainsi H. H. Willard et Fl. Fenwick (49) oxydent directement les halogénures par $KMnO_4$ et suivent le titrage avec le potentiomètre.

Des sauts de potentiel indiquent successivement la formation d'ICN et de Br CN.

Lang (50) base une méthode iodométrique sur la propriété que possède l'iodure de cyanogène de ne donner aucune réaction avec l'empois d'amidon en l'absence d'iodure.

Comme oxydant, on peut prendre une solution d'iodate titrée que l'on ajoute à la solution chlorhydrique contenant de l'acide cyanhydrique jusqu'à décoloration de l'empois qui indique que l'iodure a passé quantitativement à l'état de ICN.

Suivant le même auteur, le permanganate titré peut avantageusement remplacer l'iodate à condition toutefois que l'on ajoute l'empois vers la fin du titrage.

Une autre variante signalée par Lang consiste à employer le nitrite en excès comme oxydant; dans ce cas, on ajoute à la solution de l'urée qui détruit l'excès de nitrite; il est alors facile de titrer l'iodure de cyanogène au moyen de thiosulfate :

$$ICN + 2\,S_2O_3'' + H^+ = I' + HCN + S_4O_6''$$

L'oxydation de l'anion bromure en bromure de cyanogène est plus difficile. Pour la rendre quantitative, il importe d'ajouter un grand excès d'oxydant; cet excès est détruit par des réducteurs n'affectant pas le bromure de cyanogène : le sulfate d'hydrazine sera employé si l'oxydant était l'iodate; le sulfate ferreux en solution phosphorique ou le nitrite associé à l'urée pourront servir dans le cas du permanganate.

Une méthode de séparation de l'iodure et du bromure devient donc possible grâce à la différence des vitesses d'oxydation de ces deux halogénures en présence d'acide cyanhydrique. Notons cependant que de trop grandes quantités de

chlorures faussent la détermination du bromure par la formation d'une certaine quantité de chlore.

Berg (51) travaille encore suivant le même principe mais préconise le bromate comme oxydant; son action sur l'iodure est instantanée et le titrage direct en présence d'empois d'amidon comme indicateur est possible. L'oxydation du bromure nécessite un excès de réactif et une acidité plus forte; l'excès de bromate peut, suivant l'auteur, être absorbé par du bromhydrate d'aniline et le BrCN peut être titré suivant T. Evan (52) par le thiosulfate après addition de KI.

L'oxydation du chlorure est plus lente que celle du bromure et sa détermination suivant cette méthode n'est guère pratique.

Pour la détermination de cet halogénure, Berg (53) préconise l'emploi de l'acétone à la place de l'acide cyanhydrique. Dans des conditions déterminées d'acidité, l'oxydant, le bromate p. ex., ne libère que l'iode et le brome qui se combinent à l'acétone pour donner des composés iodés et bromés qui ne précipitent pas avec le nitrate d'argent; on détermine alors le chlorure volumétriquement ou gravimétriquement.

Une autre variante proposée par Berg (54) consiste à déterminer en premier lieu l'iodure par un titrage direct avec l'iodate en présence d'acétone et d'empois d'amidon, lequel se trouve décoloré à la fin de la réaction.

$$2\,HI + HIO_3 + 3\,C_3H_6O = 3\,C_3H_5IO + 3\,H_2O$$

Après destruction du bromure par le bromate et l'acétone, le chlorure est titré comme il a été dit précédemment. Connaissant la somme des halogénures, chacun se trouve de ce fait déterminé.

---

b) *Les méthodes par précipitation fractionnée.*

D'autres séparations des halogènes ont été tentées en se basant sur l'insolubilité de certains halogénures métalliques.

Ainsi il est relativement facile de séparer l'iodure des deux autres halogénures en se basant sur l'insolubilité du sel cuivreux suivant Mohr (55), Rammelsberg (56) ou Gruyard (57), du sel de palladium suivant Lassaigne (58) et Kersting (59), ou du sel de thallium selon les indications de Hübner (60).

Mais les méthodes pour lesquelles on a pu envisager la précipitation sélective de l'un des halogénures se limitent à

ces trois exemples et nous retrouvons l'analogie des halogènes dans l'insolubilité des trois halogénures des cations argent, plomb et mercureux.

Une détermination des halogénures devient alors possible potentiométriquement en suivant le potentiel d'une lame d'argent ou d'une éloctrode en mercure pendant le titrage fait au moyen des solutions titrées d'un sel d'argent ou d'un sel mercureux. Des sauts de potentiel accompagnent successivement les fins de précipitation des halogénures rangés par ordre de solubilités croissantes.

Cette technique a été introduite dans l'analyse chimique par Ostwald et Behrend (61) et perfectionnée à la suite par plusieurs auteurs; nous citons les travaux de Fl. Fenwick (62), Erich Müller et H. Aarflot (63), qui introduisent le perchlorate mercureux à la place du nitrate de Behrend, et les publications d'ensemble de Treadwell et Janett (64), de Liebich (65) et de E. Müller (66).

Finalement, nous mentionnerons encore les méthodes conductométriques de Kolthoff (67) qui a successivement envisagé la précipitation au moyen des sels d'argent, de mercure et de plomb, mais sans arriver à des résultats précis pour la séparation des halogénures.

---

c) *Les méthodes indirectes.*

De multiples combinaisons permettent la détermination des halogénures; nous n'en mentionnerons que les principales:

Détermination de deux halogénures:

1) Les deux halogénures d'argent pesés sont transformés en argent métallique, soit par un courant d'hydrogène suivant Vortmann (68), soit électrolytiquement suivant Kinnicutt (69), Withfield (70), Gooch et Fairbanks (71).

2) L'argent lié aux halogénures se détermine encore plus aisément par simple titrage argentométrique. Cette méthode est préconisée par Koninck-Meineke (72), et par A. Meyer (73).

3) Un courant de gaz chlorhydrique ou de chlore permet de transformer les deux halogénures en chlorure que l'on pèse (Baubigny et Chavannes (74) et Nihoul) (75).

4) Pour la détermination du bromure à côté du chlorure, Wense propose d'oxyder le premier en brome au moyen

d'eau de chlore en faible excès. On distille et recueille les halogènes libres dans une solution d'iodure de potassium de titre connu. Dans une partie aliquote de ce distillat on détermine l'iode mis en liberté; une deuxième partie est évaporée à sec et pesée; la perte en poids, due au remplacement de l'anion iodure par les anions chlorure et bromure, combinée au titrage avec le thiosulfate, permet de calculer la teneur en bromure.

5) Un principe analogue a guidé Erchenbrecher (77) pour l'élaboration d'une méthode de dosage du chlore dans le brome impur. Un échantillon de brome pesé est introduit dans une solution de bromure de potassium titrée que l'on évapore à sec pour déterminer la perte en poids du résidu. Suivant Kubierschky (78), on peut aussi recourir à la variation de densité de la solution de bromure.

Détermination indirecte des trois halogénures:

6) Schierholz (79) titre la somme des halogénures par le nitrate d'argent en présence de chromate et pèse le précipité obtenu. Dans une autre prise aliquote, il ajoute du bromure de potassium en excès, précipite par un volume équivalent au volume de nitrate d'argent employé précédemment et pèse le précipité obtenu.

7) Beck (80) fait agir le mélange sulfochromique sur les halogénures d'argent préalablement pesés. A chaud, l'iodure est transformé en acide iodique alors que le brome et le chlore distillent. La solution, débarrassée de ces deux derniers, est réduite par SO_2 pour obtenir AgI. Dans le filtrat, on détermine l'argent qui correspond aux bromure et chlorure d'argent oxydés.

Il ne nous est pas possible d'examiner en détail chacune des méthodes mentionnées et nous devons nous borner à faire quelques remarques générales sur chacun des trois groupes, suivant lesquels nous avons divisé les méthodes de séparation des halogénures.

Les procédés indirects, par leur nature même, n'offrent que des possibilités restreintes pour une détermination satisfaisante d'halogénures coexistants. Leur application ne peut avantageusement s'étendre qu'aux mélanges dans lesquels les halogénures se trouvent en quantité à peu près équivalente.

Dès que l'un des composants se trouve en quantité excédente par rapport à l'autre, les erreurs expérimentales sont amplifiées, dans une telle mesure qu'il devient parfois plus exact, dans le cas de la détermination de l'halogénure prédominant, de faire abstraction de l'halogénure qui l'accompagne en faible quantité et de considérer le mélange comme un corps pur.

Les méthodes par oxydation fractionnée sont d'une élaboration délicate. Basées sur les faibles différences qui séparent les potentiels d'oxydation des halogènes, le problème consiste à trouver un oxydant et une acidité convenables de façon à réaliser un potentiel d'oxydation compris entre ceux des halogènes à séparer.

Dans le cas de deux halogénures voisins, bromure-chlorure ou iodure-bromure, cette condition constitue une difficulté considérable que plusieurs auteurs ont mentionnée dans leurs travaux.

Pour l'halogénure le plus facilement oxydable, les résultels sont, soit trop faibles par suite d'une oxydation incomplète, soit trop forts par suite d'un commencement d'oxydation de l'halogénure moins oxydable qui devrait rester inaltéré.

L'application des méthodes potentiométriques basées sur la précipitation des halogénures par les sels d'argent donne également lieu à de nombreuses difficultés. Très précises pour la détermination d'un halogénure seul, leur sensibilité est fortement réduite s'il s'agit de séparer deux halogénures et tout particulièrement deux halogénures voisins. Les solubilités rapprochées des halogénures d'argent entraînent en effet de faibles écarts de potentiel.

De plus, l'examen des produits de solubilité nous montre que la précipitation de l'halogénure d'argent le plus soluble commence avant que la précipitation de l'halogénure moins soluble soit quantitative. Il est vrai que cette erreur de principe est généralement compensée et même dépassée par une erreur en sens inverse, provoquée par l'entraînement de l'halogénure d'argent le plus soluble par l'halogénure le moins soluble. Cette erreur est considérable dans le cas d'halogénures voisins et tout particulièrement dans le cas de la séparation bromure-chlorure.

PARTIE THEORIQUE

Pour le dosage potentiométrique des trois halogénures, deux principes peuvent être suivis.

Nous avons déjà cité la précipitation fractionnée avec une solution titrée de nitrate d'argent: le potentiel d'une lame d'argent plongeant dans la solution qui renferme les trois halogénures varie brusquement après la précipitation quantitative de chacun des halogénures rangés par ordre de solubilités croissantes des sels d'argent.

On peut également envisager une oxydation fractionnée par un oxydant fort, qu'il est possible de suivre en observant le potentiel d'une lame de platine qui plonge dans la solution à titrer.

L'oxydant met en liberté successivement l'iode, le brome et le chlore : la fin de chacune de ces réactions doit être indiquée par un saut de potentiel.

En comparant ces deux principes, nous trouvons que le second offre de plus grandes possibilités pour le dosage précis des trois halogénures.

Les solubilités trop rapprochées des halogénures d'argent font prévoir des sauts de potentiel relativement petits.

A l'aide de la formule de Nernst on doit en effet trouver entre deux lames d'argent qui plongent l'une dans une solution saturée de chlorure d'argent, l'autre dans une solution saturée de bromure d'argent une différence de potentiel de 73 millivolts; l'écart correspondant entre les solutions saturées de bromure et d'iodure d'argent est de 92 millivolts.

Par contre on doit prévoir des sauts de potentiel bien plus considérables par le titrage oxydimétrique, étant donné que les potentiels d'oxydation des trois halogènes sont nettement différents. Les potentiels normaux des halogènes sont :

Chlore : + 1.39 Volts
Brome : + 1.066 „ (81) } Δ = 324 Millivolts
Iode : + 0.632 „ (82) } Δ = 433 „

Il faut rappeler que ces valeurs ont été calculées en faisant certaines hypothèses en ce qui concerne les réactions que les halogènes libres peuvent donner avec leurs ions et avec le solvant.

Elles ont été déduites des valeurs expérimentales que nous donnons ci-dessous et qui se rapportent à des solutions normales d'halogénures saturées de leurs halogènes respectifs à une température de 25° et à la pression atmosphérique.

HCl n : 1 saturé de chlore :	E = + 1.366	Volts	(83)
KBr n : 1 „ „ brome :	= + 1.121	„	(81)
KI n : 1 „ d'iode :	= + 0.566	„	(84)

Malgré l'incertitude qui existe pour la détermination des potentiels normaux indiqués précédemment, les écarts entre ces valeurs restent suffisamment grands pour que nous puissions donner la préférence à une méthode potentiométrique basée sur l'oxydation fractionnée des halogénures.

A titre d'exemple, nous avons calculé la courbe de potentiel que l'on devrait obtenir quand on titre un mélange de bromure et de chlorure avec un oxydant (chlore) en faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de réactions secondaires des halogènes libres ni entre eux, ni avec leurs ions. Nous avons tout particulièrement porté notre attention sur la partie de la courbe qui se trouve au voisinage de l'oxydation quantitative du bromure en brome.

Une lame de platine plongée dans une solution renfermant un halogène libre et l'halogénure correspondant prend un potentiel que l'on peut calculer au moyen de la formule de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C}{c^2} \text{ Volts} \qquad 1)$$

R = constante des gaz

T = température absolue

F = 96.540 coulombs

C = concentration de l'halogène exprimée en molécules-grammes par litre.

c = concentration de l'halogénure exprimée en équivalents-grammes par litre.

Cette relation devient à 17°, en remplaçant R et F par leurs valeurs respectives et le logarithme naturel par le logarithme décimal :

$$E = E_0 + 0.029 \lg \frac{C}{c^2} \text{ Volts} \quad 2)$$

Une solution contenant par litre $[Cl_2]$ molécules-grammes de chlore libre et $[Cl']$ équivalents-grammes de chlorure aura donc un potentiel :

$$E_{Cl} = E_{0\,Cl} + 0.029 \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl']^2} \text{ Volts}$$

$$= 1.39 + 0.029 \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl']^2} \quad \text{»} \quad 3)$$

De même, il vient pour le brome :

$$E_{Br} = E_{0Br} + 0.029 \lg \frac{[Br_2]}{[Br']^2} \quad \text{»}$$

$$= 1.066 + 0.029 \lg \frac{[Br_2]}{[Br']^2} \quad \text{»} \quad 4)$$

Ces relations nous permettent de calculer la constante d'équilibre de la réaction :

$$2\,Br' + Cl_2 \rightleftharpoons Br_2 + 2\,Cl'$$

L'équilibre est en effet atteint lorsque

$$E_{Cl} = E_{Br}$$

donc : $1{,}39 + 0.029 \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl']^2} = 1.066 + 0.029 \lg \frac{[Br_2]}{[Br']^2}$

ou $\quad 0.029 \lg \frac{[Br_2] \cdot [Cl']^2}{[Br']^2 \cdot [Cl_2]} = 0.32$

d'où nous tirons : $\frac{[Br^2] \cdot [Cl']^2}{[Br']^2 \cdot [Cl_2]} = 10^{11} \quad 5)$

Considérons maintenant un litre de solution contenant a équivalents-grammes de bromure et b équivalents-grammes de chlorure. Si nous y ajoutons x molécules-grammes de chlore sous forme d'eau de chlore, il y a mise en liberté de n molécules-grammes de brome et il restera $(x - n)$ molécules-grammes de chlore libre; les quantités de bromure et de chlorure seront successivement $(a - 2n)$ et $(b + 2n)$ exprimées en équivalents-grammes.

En négligeant l'augmentation de volume causée par l'addition du chlore sous forme de solution, la relation 5) devient

$$\frac{[Br_2] \cdot [Cl']^2}{[Br']^2 \cdot [Cl_2]} = \frac{n\,(b + 2n)^2}{(a - 2n)^2\,(x - n)} = 10^{11} \qquad 6)$$

A l'appui de cette relation et des équations 3) et 4) nous pouvons calculer le potentiel de la solution considérée, pour chaque addition de chlore. Pour simplifier nous supposerons dans un premier cas que la solution est initialement exempte de chlorure et examinerons ultérieurement les cas dans lesquels on se trouve dès le début en présence d'une certaine quantité de chlorure.

Premier cas : $b = 0$

La relation 6) devient

$$(x - n)\,(a - 2n)^2 = 4n^3 \cdot 10^{-11}$$

d'où

$$2x = 2n + \frac{8n^3}{(a - 2n)^2} \cdot 10^{-11}$$

ou bien, en mettant en relief le quotient

$$\frac{\text{quantité de brome libre}}{\text{quantité totale de brome}} = \frac{2n}{a}$$

que nous désignerons par r

$$2x = ar\left(1 + \frac{r^2}{(1 - r)^2} \cdot 10^{-11}\right).$$

Nous retrouverons r dans la relation 4) car

$$E_{Br} = E_{0\,Br} + 0.029 \lg \frac{n}{(a - 2n)^2}$$

ou bien en divisant les deux membres de la fraction par a^2

$$E_{Br} = 1.066 + 0.029 \lg \frac{\frac{1}{2a} \cdot r}{(1 - r)^2}$$

$$= 1.066 + 0.029 \lg \frac{1}{2a} + 0.029 \lg \frac{r}{(1 - r)^2}$$

Les deux premiers termes de cette relation sont des constantes pour la solution considérée.

Si nous posons

$$p = 0.029 \lg \frac{r}{(1-r)^2}$$

p représente par conséquent, à une constante additionnelle près, le potentiel de la solution.

Dans le tableau qui se trouve à la fin de cette partie théorique, nous avons rassemblé les valeurs que prennent 2x et p lorsque l'on donne à r des valeurs variant entre 0 et 1. (tableau I).

Finalement nous avons encore dressé la courbe qui correspond à ces valeurs et pour laquelle nous avons porté en abscisses les valeurs de 2x prises comme multiples de a, et les valeurs de p en ordonnées (courbe a de la figure I).

Deuxième cas: $b > 0$

Nous avons : $$\frac{n(b+2n)^2}{(a-2n)^2(x-n)} = 10^{11}$$

d'où $$2x = 2n + 2\frac{n(b+2n)^2}{(a-2n)^2} \cdot 10^{-11}$$

ou résolu:

$$2x = 2n + \frac{8n^3}{(a-2n)^2} + 2\left(\frac{4bn^2}{(a-2n)^2} + \frac{nb^2}{(a-2n)^2}\right) 10^{-11}$$

Les deux premiers termes, que nous désignons par U sont indépendants de b et ont déjà été calculés dans le cas précédent. En introduisant encore le quotient

$$\frac{2n}{a} = r$$

nous trouvons l'expression :

$$2x = U + a \cdot 10^{-11}\left(\frac{2\frac{b}{a}r^2}{(1-r)^2} + \frac{r\left(\frac{b}{a}\right)^2}{(1-r)^2}\right)$$

Pour $b > 0$, 2x se compose par conséquent de la valeur U et d'un terme additionnel, proportionnel à a et fonction du rapport $\frac{b}{a}$.

Pour une solution qui renferme par équivalent-gramme de bromure 10 équivalents-grammes de chlorure, nous avons

$$\frac{b}{a} = 10$$

et :

$$2x = U + a \cdot 10^{-9}\left(\frac{0.2\,r^2}{(1-r)^2} + \frac{r}{(1-r)^2}\right).$$

Pour $\frac{b}{a} = 100$,

nous obtenons :

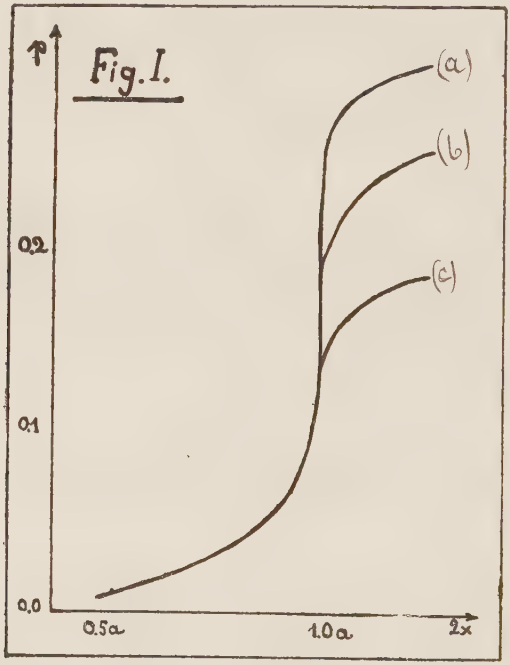
$$2x = U + a \cdot 10^{-7}\left(\frac{0.02\,r^2}{(1-r)^2} + \frac{r}{(1-r)^2}\right).$$

Dans le tableau I, nous donnons les valeurs de 2x pour des valeurs de r allant de 0 à 1, et les valeurs de p qui leur correspondent. Les courbes b et c de la figure I représentent les variations de p par rapport à 2x.

TABLEAU I

$r = \frac{2n}{a}$	2 x pour			p
	b = 0	b = 10 a	b = 100 a	
0.5	0.5 · a	0.5 · a	0.5 a	0.00873
0.6	0.6 · a	0.6 · a	0.6 · a	0.01664
0.7	0.7 · a	0.7 a	0.7 · a	0.02583
0.8	0.8 · a	0.8 · a	0.8 · a	0.03773
0.9	0.9 · a	0.9 · a	0.9 · a	0.05667
0.95	0.95 · a	0.95 · a	0.95 · a	0.07481
0.99	0.99 · a	0.9901 · a	0.991 · a	0.11585
0.997	0.997001 · a	0.99741 · a	1.00828 · a	0.14627
0.999	0.99901 · a	1 00021 · a	1.101 · a	0.17398
0.9997	0 99981 · a	1.01313 · a	2.131 · a	0.20430
0.9999	1.0009 · a	1.1209 · a	11.2 · a	0 24199
0.99997	1.01107 · a	2.344 · a		0.26233
0.99999	1.09999 · a	13.0999 · a		0.29000

Ces courbes nous permettent de prévoir la possibilité de doser potentiométriquement par oxydation le bromure à côté du chlorure, en remarquant toutefois qu'une grande quantité de chlorure diminuera la sensibilité de cette détermination.



PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons essayé de baser sur les considérations théoriques que nous venons de faire des méthodes de dosage d'un halogénure dans un mélange où les trois halogénures coexistent.

Afin de classer ces recherches, nous divisons la partie expérimentale en trois chapitres distincts qui traitent successivement des dosages :

A. de bromure à côté de chlorure,

B. d'iodure à côté de bromure et de chlorure,

C. de bromure à côté d'iodure et de chlorure.

A. Dosage du bromure à côté du chlorure.

I

Dans une première série d'essais, nous nous sommes proposé de transporter dans le domaine pratique les considérations théoriques que nous venons de faire; c'est-à-dire d'étudier expérimentalement les variations de potentiel d'une lame de platine qui plonge dans une solution de bromure que l'on titre avec de l'eau de chlore.

Appareillage :

Dans ce but nous nous sommes servi d'un appareillage constitué essentiellement :

a) d'un becher de titrage muni d'un agitateur mécanique,

b) d'une burette,

c) d'une électrode en platine,

d) d'une électrode de comparaison,

e) d'un instrument de mesure pour les potentiels.

Au début de ce travail, nous avons comparé le potentiel de l'électrode de platine avec une électrode au calomel, en nous servant d'un potentiomètre pour déterminer la différence de potentiel entre les deux électrodes.

Toutefois, comme les potentiels absolus ne nous étaient d'aucune utilité et qu'il nous suffisait de suivre une valeur variant proportionnellement avec le potentiel, nous avons avantageusement pu remplacer cette méthode laborieuse par une méthode plus simple que nous avons conservée par la suite.

Comme instrument de mesure, nous nous sommes servis d'un galvanomètre à cadran (millivoltmètre de Chauvin et Arnoux à résistance intérieure d'environ 1000 ohms); en même temps nous avons dû remplacer l'électrode au calomel par une électrode de comparaison dont le potentiel était voisin du potentiel du brome: une lame de platine plongeant dans une solution diluée de bromure de potassium renfermant un peu de brome libre s'est montrée suffisamment constante pour qu'elle puisse être employée sans difficulté dans ce but. La liaison électrolytique entre électrode de mesure et électrode de comparaison était assurée par un tube en U, fermé à ses deux extrémités par deux plaques en verre po-

reux d'Iena; une tubulure latérale en permettrait le remplissage avec une solution de sulfate de potassium.

Solutions :

Nous nous sommes servi d'une solution de bromure décinormale et d'une eau de chlore de la même concentration. La première a été préparée par pesée directe d'un bromure de potassium chimiquement pur, exempt de chlorure; son titre a été vérifié gravimétriquement.

Quant à l'eau de chlore, son instabilité considérable nous a obligé à en établir le titre pour chaque essai.

Nous nous sommes d'ailleurs borné, dans cette première partie de notre travail, à étudier surtout les variations du potentiel pendant le titrage, sans tenir rigoureusement compte de l'exactitude des résultats. Nous réservons pour des essais ultérieurs l'élaboration de la méthode quantitative.

Essais :

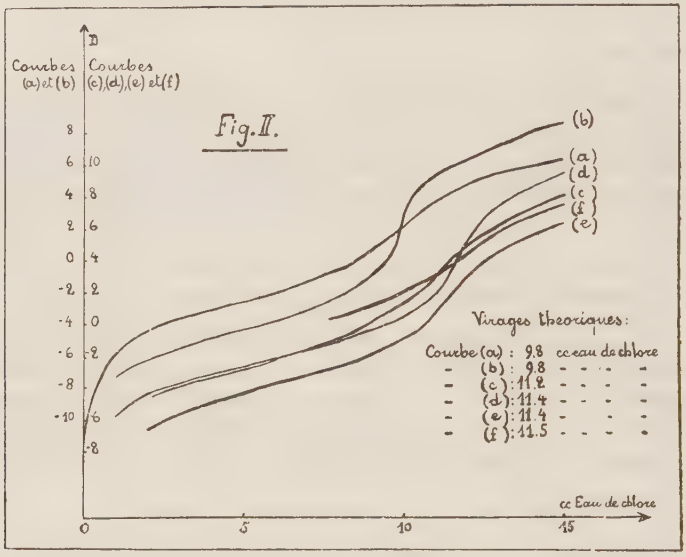
Dans les essais qui suivent nous avons opéré avec des prises de 10 cc. de bromure qui nous permettaient, en travaillant avec une solution environ décinormale de chlore, de déterminer le titre de cette dernière avant et après le titrage.

Après avoir porté la prise à un volume d'environ 100 cc. avec de l'eau distillée, nous avons ajouté l'eau de chlore au moyen de la burette, dont la pointe plongeait dans le liquide de façon à éviter toute perte de chlore. Après chaque addition de réactif nous avons noté la déviation de l'aiguille du galvanomètre.

Avec une moyenne agitation de la solution, l'aiguille se mettait presque instantanément à sa position d'équilibre, qu'elle conservait avec une grande stabilité.

Nous avons consigné les résultats dans les courbes de la figure II, en portant en abscisses les volumes d'eau de chlore et en ordonnées les indications du galvanomètre. Sur la même figure nous avons indiqué pour chaque courbe le volume d'eau de chlore correspondant au virage théorique, calculé à partir du titre de ce réactif.

Premier Essai: Bromure en milieu neutre (Fig. II courbe [a]);



Un saut de potentiel très marqué accompagne l'addition des premières fractions d'eau de chlore et indique l'établissement du potentiel du brome; puis la courbe continue par un palier légèrement incliné et une faible inflexion marque le virage.

L'allure peu nette de cette courbe peut être interprétée par un potentiel mal défini du chlore par suite de son hydrolyse :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^{\cdot} + Cl^{\prime} + HClO.$$

Deuxième Essai: Bromure en milieu acide (Fig. II courbe [b]):

Guidé par cette considération et dans le but d'entraver cette réaction, nous avons effectué un titrage en milieu sulfurique environ décinormal; nous remarquons, après le premier saut, un palier parallèle à celui de la courbe (a); mais dans ce cas, une inflexion nette de la courbe correspond au passage du potentiel du brome à celui du chlore. Néanmoins cette inflexion ne concorde pas avec celle que nous faisaient prévoir les considérations théoriques que nous avons faites, et nous devons donc admettre que des réactions secondaires

viennent se superposer à la réaction principale. Il est en particulier possible d'expliquer l'aplatissement de la courbe par la formation de BrCl et d'anions complexes comme par exemple $[Br_3]'$ et $[Br_5]'$ (85) ou surtout $[Br_2Cl]'$ (86) qui se forment par addition d'halogènes libres à des halogénures.

Troisième Essai: Bromure accompagné de 20 équivalents de chlorure par équivalent de bromure. (Fig. II courbe [c]):

La courbe de ce titrage, effectué également en milieu acide, présente une inflexion très aplatie que l'on doit attribuer à la présence d'une grande quantité de chlorure.

En nous basant sur la supposition que des réactions secondaires des halogènes libres sont la cause de la discordance entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales, nous avons cherché un moyen permettant d'entraver ces réactions.

Il est évident que l'on peut atteindre ce but en diminuant la concentration des halogènes libres dans la solution aqueuse. Nous y parvenons par addition d'un solvant non miscible avec l'eau qui extrait une grande partie de l'halogène libre sans réagir chimiquement avec ce dernier. On peut envisager le sulfure de carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Nous avons donné la préférence à ce dernier, avec lequel nous avons fait tous nos essais.

Quatrième Essai: Bromure accompagné de 20 équivalents de chlorure. Titrage en milieu acide et en présence de 50 cmc. de tétrachlorure de carbone. (Fig. II courbe [d]):

Durant tout le titrage, nous avons maintenu une très forte agitation, de façon à émulsionner le tétrachlorure dans la solution; dans ces conditions, le potentiel d'équilibre s'établit très vite et reste constant. Comparée avec la courbe (c), la courbe que nous avons obtenue dans ces conditions présente une inflexion bien plus marquée, ce qui vient à l'appui de notre manière de voir.

Néanmoins, cette inflexion n'est pas suffisamment nette pour que l'on puisse baser un dosage quantitatif sur cette méthode de titrage, d'autant plus que des proportions plus fortes en chlorure viennent encore diminuer la sensibilité: les courbes (e) et (f), qui représentent les titrages de solutions contenant par équivalent de bromure 40 et 100 équivalents de chlorure, en témoignent.

Nous avons également envisagé l'emploi d'oxydants plus stables: l'hypochlorite de sodium, la chloramine; mais les résultats que nous avons pu obtenir avec ces réactifs étaient en tous points semblables à ceux obtenus avec l'eau de chlore.

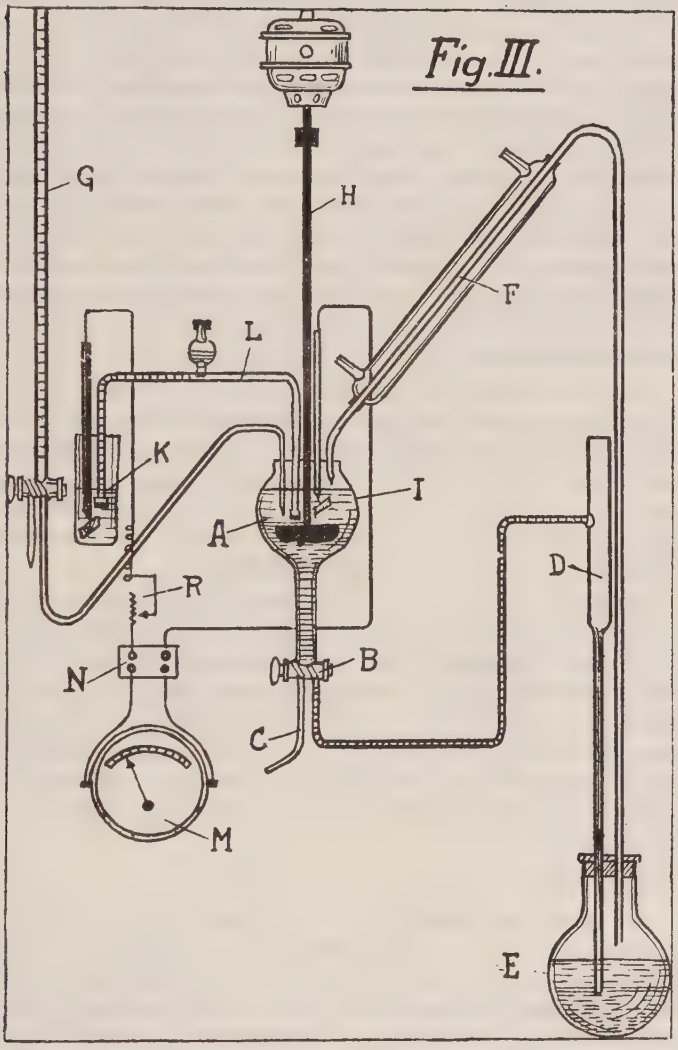
L'application du permanganate en milieu fortement sulfurique s'est montrée peu avantageuse par suite du temps trop long que mettait le potentiel à atteindre une valeur stable. Nous avons pu contourner cette difficulté en titrant à chaud, à une température voisine de 70°; mais cette condition excluait l'emploi du tétrachlorure et entraînait par conséquent la sensibilité très réduite que nous avions déjà constatée pour les titrages avec l'eau de chlore, sans la présence de tétrachlorure.

Ces essais préliminaires nous permettent d'établir la conclusion suivante:

Le titrage potentiométrique de bromure, accompagné de chlorure, par oxydation directe, présente une sensibilité très réduite que ne font pas prévoir les considérations théoriques. Nous attribuons cette discordance à des réactions secondaires, en particulier à la formation de BrCl et d'anions complexes. L'addition de tétrachlorure de carbone qui, en diluant la solution en halogènes libres diminue les possibilités de ces réactions secondaires, entraîne un accroissement de sensibilité qui permet de doser le bromure à côté de peu de chlorure. Cependant dans les cas où le bromure est accompagné de grandes quantités de chlorure, la précision devient insuffisante et il n'est plus possible de se servir de ce titrage au point de vue analytique.

Il nous a semblé intéressant de connaître les résultats que l'on obtient en poussant encore plus loin la dilution que nous avons préconisée dans les essais précédents: au lieu d'ajouter à la solution à titrer une quantité déterminée de tétrachlorure dont la teneur en halogène se met, durant le titrage, successivement en équilibre avec celle de la solution aqueuse, nous avons soumis, dans une nouvelle série d'essais, la solution à une extraction continue au moyen de tétrachlorure; c'est-à-dire que nous soutirions le solvant chargé d'halogène et le remplacions par une nouvelle quantité de solvant pur.

Appareillage :



Afin de pouvoir mener cette opération d'une façon continue, nous avons construit l'appareillage représenté schématiquement par la figure III.

Le vase de titrage A est constitué par un récipient de forme sphérique, ouvert à la partie supérieure et se ter-

minant à sa partie inférieure par un long col fermé par un robinet à 3 voies B qui permet, soit la vidange de l'appareil par le tube C, soit l'évacuation du tétrachlorure chargé d'halogène par le niveau constant D. Ce tétrachlorure vient couler dans le ballon E contenant une solution réductrice (solution alcaline d'arsénite) qui le débarrasse de l'halogène qu'il a entraîné. Ce ballon peut être chauffé, ce qui nous permet, par distillation et condensation dans le réfrigérant F, de faire retourner le tétrachlorure à l'état pur dans le circuit. Pour plus de clarté nous avons omis de représenter dans la figure un dispositif (vase florentin) permettant de séparer l'eau qui distille avec le tétrachlorure; cette séparation est nécessaire pour ne pas trop augmenter le volume de la solution à titrer.

L'appareillage est complété par une burette G à écoulement double, par l'agitateur mécanique H et par le dispositif électrique qui nous permet de suivre le potentiel de la lame de platine I. Celui-ci comporte l'électrode de comparaison K, le siphon de liaison L et le galvanomètre M qui est relié aux deux électrodes par l'intermédiaire de l'inverseur de courant N et de la résistance additive R.

Dans ce but, nous avons pu avantageusement nous servir d'un dispositif de fortune composé d'une assiette poreuse sur le bord de laquelle nous avons tracé une bande de graphite: l'introduction de cette résistance dans le circuit est obtenue en serrant au moyen de pinces de Mohr les extrémités dénudées des fils sur le graphite et en améliorant encore ce contact par des feuilles d'étain. La résistance convenable s'obtient facilement, soit en enlevant, soit en ajoutant du graphite.

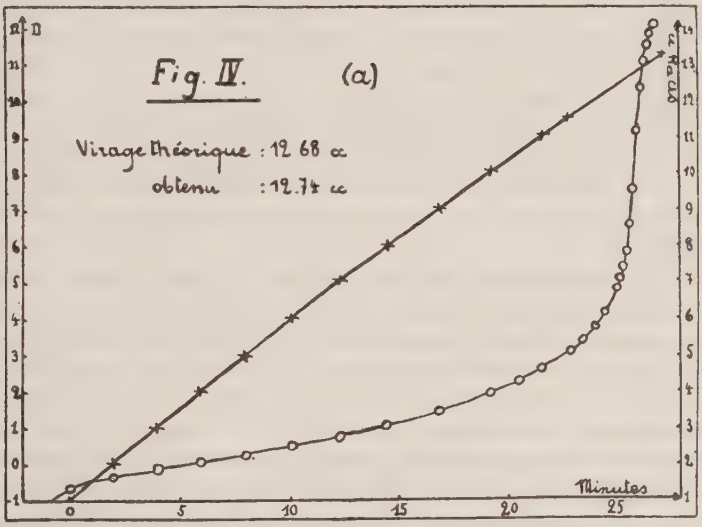
Mode opératoire :

On verse du tétrachlorure de carbone dans le récipient de titrage de façon à remplir le col et le tube de liaison jusqu'au niveau constant D; puis on introduit la solution à titrer préalablement acidifiée avec de l'acide sulfurique; après avoir mis en marche la distillation du tétrachlorure, on fait tourner l'agitateur à un régime tel que le tétrachlorure s'émulsionne dans la partie sphérique du récipient, mais qu'il ait la possibilité de se déposer dans le col.

Dans les premiers essais effectués avec cet appareil, nous avons ajouté l'oxydant titré par petites portions

en notant après chaque addition l'indication du galvanomètre; mais ce procédé discontinu s'est montré peu avantageux, en donnant lieu à des variations de potentiel irrégulières. Aussi nous a-t-il paru plus rationnel de laisser couler d'une façon lente et continue la solution oxydante dans la solution à titrer; comme il devenait alors impossible de suivre simultanément le volume du réactif et les déplacements de l'aiguille du galvanomètre, nous avons remplacé la lecture des volumes par la détermination du temps d'écoulement. Pendant le titrage on observe en fonction du temps le volume écoulé et la déviation de l'aiguille. Dans un graphique on établit la courbe d'écoulement de la burette et la courbe du potentiel par rapport au temps, et trouve facilement le volume correspondant au point d'inflexion de cette deuxième courbe.

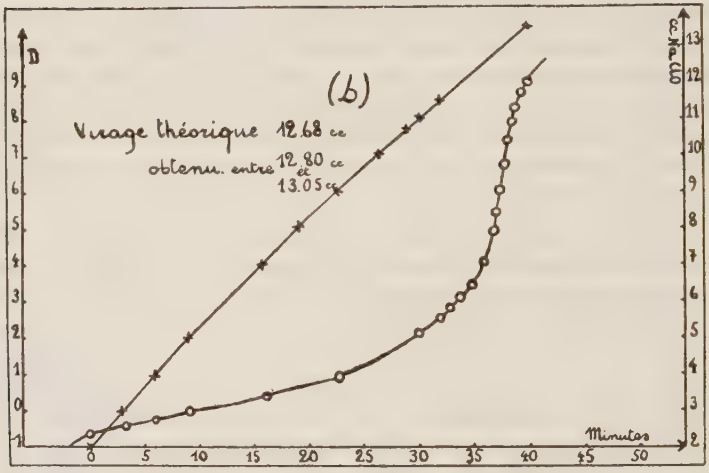
Les résultats que nous a donnés cette méthode ont été très encourageants comme le montrent les deux courbes représentées dans la figure IV.



La courbe (a) représente le titrage au moyen d'hypochlorite de sodium d'une solution de bromure exempte de chlorure.

Elle présente un point d'inflexion bien défini qui permet d'évaluer le virage à 0.05 cc. près. Dans l'exemple cité,

le point d'inflexion se trouve légèrement déplacé vers la droite par rapport à la place qu'il devrait théoriquement occuper; ceci représente une erreur de principe de cette méthode due au fait que l'établissement du potentiel ne suit pas immédiatement l'addition du réactif; mais un écoulement lent de la burette permet de réduire cette erreur à un minimum.



La courbe (b) représente l'allure du titrage d'une solution de bromure contenant par équivalent 50 équivalents de chlorure.

Le point d'inflexion dans ce cas est moins net et l'examen de la courbe ne permet pas de le déterminer avec une approximation plus grande que 0,25 cc. De plus nous constatons que le point d'inflexion se trouve encore déplacé vers la droite d'une façon même plus sensible que dans l'exemple précédent; l'écoulement plus lent de la burette devait par contre nous faire prévoir l'inverse. Nous devions trouver l'explication de cette erreur dans nos essais ultérieurs qui nous ont montré que le chlorure de sodium pur avec lequel nous opérions renfermait de faibles quantités de bromure.

II.

Rappelons brièvement que nous nous sommes proposé de déterminer de faibles quantités de bromure à côté de fortes quantités de chlorure. Les essais précédents nous ont montré que l'on avait intérêt à reduire à un minimum la concentration des solutions en halogènes libres d'une part, en chlorure de l'autre.

Guidé par cette considération, il nous a paru intéressant d'entreprendre des essais suivant un principe permettant de réaliser ces deux conditions, et que voici.

Nous soumettons le mélange à analyser à l'action d'un oxydant fort, en quantité suffisante pour oxyder la totalité du bromure et une faible quantité de chlorure; par extraction au moyen de tétrachlorure de carbone nous isolons quantitativement les deux halogènes libres de la solution aqueuse.

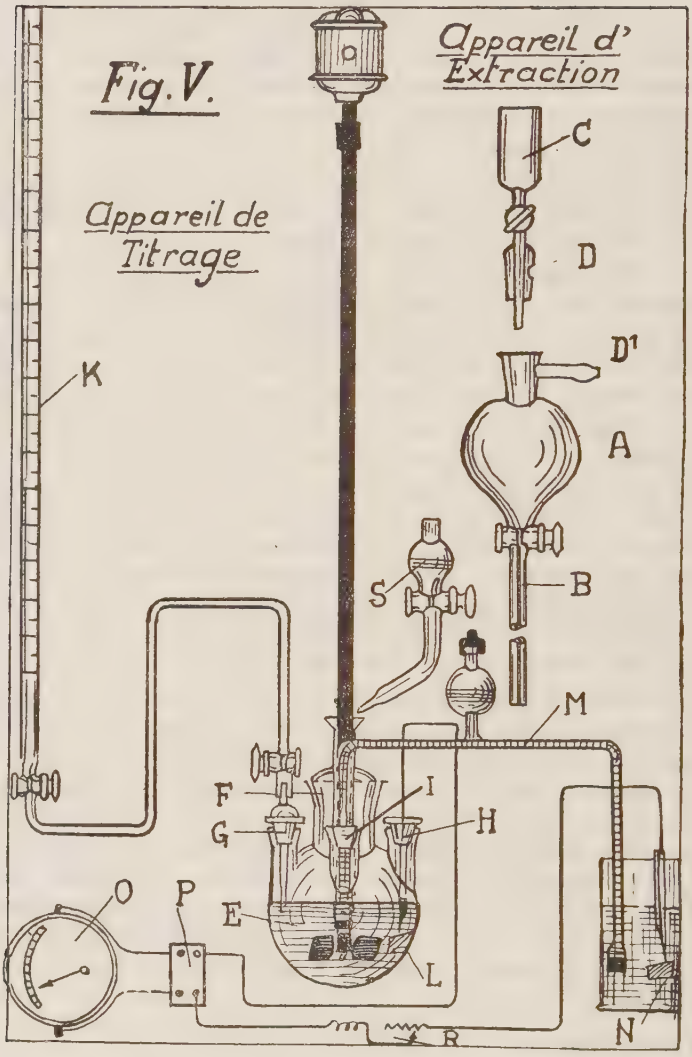
Nous éliminons par conséquent la presque totalité du chlorure et le problème se réduit à un titrage du brome libre accompagné d'une faible quantité de chlore en présence de tétrachlorure. Nous y parvenons en soumettant ce mélange, mis en présence d'eau, à une réduction fractionnée que nous suivons potentiométriquement. D'après nos connaissances déjà acquises, nous devons prévoir deux points d'inflexion très nets après la réduction du chlore en chlorure et après celle du brome en bromure.

Quelques essais préliminaires ont justifié cette manière d'opérer : nous avons titré au moyen d'arsénite de sodium une eau de brome additionnée d'une faible proportion d'eau de chlore; la réduction porte en premier lieu sur le chlore et une chute de potentiel très nette indique la fin de cette réaction; puis le potentiel reste sensiblement constant pendant la réduction du brome et finalement la réduction totale de cet halogène est indiquée par un saut de potentiel brusque, plus prononcé que le premier puisqu'il indique le passage du potentiel d'oxydation du brome à celui de l'acide arsénique.

Appareillage :

Pour l'application analytique de cette méthode, nous avons dû concevoir un appareillage permettant d'éviter toute perte d'halogène libre; il se compose de deux parties. (Fig. V):

1) l'appareil d'extraction.
2) l'appareil de titrage.



Appareil d'extraction :

Il est constitué par une boule à brome A d'une contenance de 250 cc. environ et munie d'une tige capillaire B; à la place du bouchon vient s'adapter un dispositif rodé C,

surmonté d'un petit entonnoir à robinet d'une capacité voisine de 25 cc. Deux ouvertures semblables D et D^1 sont pratiquées, l'une dans la partie rodée du col de la boule à brome, l'autre dans la partie rodée de l'entonnoir.

Pour introduire un liquide par l'entonnoir on met face à face les deux ouvertures et permet ainsi à l'air de s'échapper. Il suffit de tourner l'entonnoir pour fermer l'appareil d'une façon étanche.

Appareil de titrage :

C'est un ballon E de 500 cc. environ muni d'un large col central F et de 3 petits cols latéraux G, H et I.

Le col central est fermé par un bouchon rodé traversé suivant son axe par un tube servant de gaine à l'agitateur, et légèrement évasé à son extrémité supérieure.

Chacun des trois cols latéraux est également fermé par un bouchon rodé traversé par un tube.

L'un de ces tubes est effilé à sa partie inférieure et sert de pointe à la burette K; au second est soudée l'électrode de mesure en platine L, dont le contact avec le fil conducteur est assuré au moyen d'un peu de mercure; finalement le dernier tube est fermé par une plaque en verre poreux et forme ainsi l'une des branches du siphon de liaison M entre l'électrode de mesure et l'électrode de comparaison N.

Cette dernière est d'ailleurs constituée, comme pour nos essais antérieurs, d'une lame de platine plongeant dans une solution diluée de bromure de potassium contenant un peu de brome.

Un galvanomètre sensible O est relié aux deux électrodes par l'intermédiaire d'un inverseur de courant P; au besoin une résistance additive en graphite R peut encore être placée en série dans le circuit.

Mode opératoire général :

1° *Extraction.*

Dans l'ampoule d'extraction, on introduit une certaine quantité de tétrachlorure et la solution à analyser, convenablement acidifiée. On la ferme par le dispositif signalé ci-dessus, en mettant les deux ouvertures l'une en face de l'autre, de façon à permettre l'introduction de l'oxydant par l'entonnoir; cette opération terminée, on tourne légèrement ce dernier, dont le robinet a été fermé, et rend ainsi l'ampoule

étanche. Une agitation violente extrait une première partie des halogènes libres; on fait couler cet extrait dans l'appareil de titrage qui a été au préalable garni d'une certaine quantité d'eau légèrement sulfurique; pendant cette opération, on a soin de maintenir la pointe de la tige capillaire sous le niveau de l'eau de façon à éviter toute perte. Pour l'écoulement de l'extrait, il est généralement nécessaire de faire entrer l'air dans l'ampoule, ce qui se fait le plus aisément en ouvrant le robinet de l'entonnoir.

Il est également recommandable, après cette première extraction, de rincer la tige capillaire par quelques cc. de tétrachlorure pur que l'on introduit par l'entonnoir. Puis, sans toucher à ce dernier, on fait arriver une nouvelle quantité de tétrachlorure pour une deuxième extraction : l'air s'échappe alors en barbotant à travers le tétrachlorure et une perte d'halogène devient impossible. On décante l'extrait obtenu après agitation et répète les opérations citées jusqu'à ce que l'extraction des halogènes libres soit quantitative.

2° *Titrage.*

Les extractions terminées, l'appareil de tirage contient la totalité des extraits sous une certaine quantité d'acide sulfurique dilué; on le ferme par les trois bouchons qui fixent la burette, l'électrode de mesure et l'électrode de comparaison.

Dans la partie évasée en entonnoir, qui surmonte la gaine de l'agitateur, on fait alors couler par le petit entonnoir à robinet S du tétrachlorure de carbone, que l'espace très restreint qui existe entre la gaine et l'agitateur empêche d'entrer dans le ballon fermé; il forme par conséquent un joint liquide qui retient l'halogène qui pourrait être entraîné par la petite quantité d'air s'échappant de l'appareil durant le titrage.

Il suffit alors de faire tourner l'agitateur à une vitesse suffisante pour émulsionner le tétrachlorure. On titre avec un réducteur que l'on ajoute par petites portions et on note la déviation de l'aiguille du galvanomètre après chaque addition de réactif.

Essais :

Les essais préliminaires que nous avons relatés nous ont montré que les courbes obtenues suivant ce nouveau principe

présentent deux points d'inflexion qui peuvent être déterminés tous les deux avec une précision très grande.

Il nous reste encore à voir l'exactitude de la méthode et la mesure dans laquelle elle peut être appliquée aux mélanges très riches en chlorure.

Les solutions qui nous ont servi de base ont été les suivantes :

a) Bromure de potassium n: 10 (facteur 1.000).

Elle a été obtenue par pesée directe d'un bromure chimiquement pur et parfaitement sec; de plus nous avons vérifié le titre gravimétriquement.

20 cc. de solution ont donné:

I : 0.3756 g Ag Br

II : 0.3753 g Ag Br

Moyenne : 0.3755 g Ag Br

ce qui correspond à un facteur de 1.000.

b) Bromate de potassium n: 10 (facteur 1.000).

Cette solution a été également préparée à partir de la substance pure et sèche.

c) Acide arsénieux n: 10 (facteur 1.0032).

Nous l'avons préparé par dissolution de trioxyde d'arsenic sublimé dans de la soude caustique concentrée, dilution de cette solution à un volume convenable et neutralisation au moyen d'acide sulfurique dilué. Le titre en a été déterminé par titrage en milieu fortement chlorhydrique par la solution de bromate citée précédemment et en présence de méthylorange comme indicateur.

25 cc. d'arsénite correspondent à 25,08 cc. de bromate n:10.

d) Chlorure de sodium environ 6 n:

C'est une solution saturée d'un sel que nous avons obtenu par purification d'un chlorure de sodium pur. Nous étions obligé de faire cette purification, car nos premiers essais, faits avec le sel dont nous disposions, ont toujours donné des résultats trop forts pour le bromure. Ces erreurs, variant proportionnellement avec la quantité de chlorure employée, nous ont fait prévoir que le chlorure renfermait un peu de bromure. Un essai témoin fait avec du chlorure seul nous l'a confirmé,

Nous avons donc soumis ce produit à une purification en ajoutant à sa solution saturée de l'eau de chlore; après évaporation à sec pour chasser le brome et l'excès de chlore, nous avons repris par de l'eau et évaporé de nouveau à un petit volume.

Les cristaux ainsi formés se sont montrés exempts de bromure et c'est avec ce sel que nous avons préparé la solution, environ 6 fois normale qui nous a servi pour nos essais.

e) Permanganate de potassium environ décinormal.

Cette solution ne nous a servi que pour obtenir l'oxydation des halogénures et son facteur ne devait, par conséquent, pas être connu.

f) Finalement nous nous sommes encore servi du « tétrachlorure de carbone exempt de soufre pour analyse » de Schering-Kahlbaum.

Nous avons pu aisément récupérer ce solvant en le séparant après chaque titrage de la solution surnageante, contenant les halogénures. Pour effectuer cette opération on introduit un tube effilé jusqu'au fond du ballon de titrage et aspire le tétrachlorure dans un récipient; il suffit ensuite de le laver à 2 ou 3 reprises avec de l'eau et finalement avec de l'eau distillée pour l'obtenir de nouveau à un degré de pureté absolue.

En prenant comme base la solution de bromate, nous avons en premier lieu vérifié, si l'extraction de l'halogène pouvait être rendue quantitative et si l'étanchéité de l'appareil de titrage était suffisamment réalisée.

Dans ce but, nous avons placé dans l'appareil d'extraction 25 cc. de tétrachlorure, 25 cc. de bromate décinormal et 10 cc. d'une solution de bromure de potassium à 2,5 p. 100. A l'aide de l'entonnoir à robinet, nous avons introduit quelques cc. d'acide sulfurique dilué et extrait le brome mis en liberté de la façon suivante : après agitation nous avons décanté le premier extrait dans l'appareil de titrage et rincé le capillaire avec environ 5 cc. de tétrachlorure.

Puis nous avons répété l'extraction avec une nouvelle quantité de tétrachlorure de carbone de 20 cc. environ que nous avons introduite comme il a été dit plus haut; après décantation, nous avons procédé à une troisième extraction par 20 cc. de solvant : l'extrait n'est que très légèrement coloré en jaune et la solution aqueuse devient sensi-

blement incolore ; nous avons néanmoins encore effectué deux extractions en employant un volume de 15 cc. de tétrachlorure pour chaque opération; nous avons donc utilisé un volume total de 100 cc. de solvant.

Les extraits, rassemblés dans l'appareil de titrage sous une couche d'eau légèrement acidifiée par de l'acide sulfurique, ont été titrés par la solution décinormale d'acide arsénieux après avoir fermé l'appareil suivant les indications que nous avons données dans le mode séparatoire.

Les premières additions de réducteur ne produisent que de faibles déplacements de l'aiguille du galvanomètre. Au fur et à mesure que le brome disparaît les déviations deviennent plus importantes et finalement un saut extrêmement net indique la réduction quantitative de l'halogène. Nous donnons ci-dessous un tableau qui représente la fin d'un tel titrage (tableau II).

TABLEAU II

cc As_2O_3 n : 10	Déviation du galvanomètre	cc As_2O_3 n : 10	Déviation du galvanomètre	
24.00	3.54	24.84	4.54	
24.20	3.66	24.86	4.68	
24.40	3.83	24.88	5.01	virage
24.60	4.07	24.90	6.03	
24.70	4.23	24.92	6.21	
24.75	4.31	24.94	6.29	
24.80	4.42	25.00	6.43	
24.82	4.47			

Nous voyons d'après cet exemple qu'il est possible de déterminer le point d'inflexion de la courbe avec une précision de 0.01 cc. et de connaître par conséquent, avec cette même précision, le volume d'acide arsénieux nécessaire pour la réduction quantitative du brome.

En calculant le titre de la solution réductrice à partir de cet exemple, qui nous donne une équivalence de 24.89 cc. d'acide arsénieux pour 25 cc. de bromate, nous trouvons un facteur de 1.0044 qui diffère du premier facteur indiqué de 0,12 p. 100, que l'on peut considérer comme une erreur limite des dosages volumétriques.

Une vérification du titre de la solution d'arsénite a également pu être faite à partir de la solution de bromure de potassium décinormale. Dans l'appareil d'extraction, nous avons soumis des prises de 10 cc. de cette solution, additionnées d'un volume égal d'acide sulfurique 1: 1 à l'action d'une solution de permanganate n: 10 en faible excès. Nous avons introduit cet oxydant par l'entonnoir à robinet et avons ensuite extrait le brome mis en liberté comme précédemment, en employant 100 cc. de tétrachlorure. Les variations de potentiel pendant le titrage sont identiques à celles que nous avons observées pour le bromate et nous avons également pu déterminer le virage avec une précision très grande: nous trouvons pour 10 cc. de bromure une correspondance de 9.96 cc. d'arsénite et en déduisons pour cette dernière solution un facteur de 1.004.

La concordance de ces valeurs nous a permis d'entreprendre les essais de dosage de bromure accompagné de chlorure. Au point de vue de l'extraction, nous avons opéré, comme dans les cas précédents, avec 100 cc. de tétrachlorure de carbone pour extraire les halogènes libres, brome et chlore, produits par l'action du permanganate sur la solution préalablement acidifiée par un volume égal d'acide sulfurique 1: 1.

Quant au titrage, il doit être conduit de façon à pouvoir déterminer les deux sauts de potentiel qui correspondent le premier à la fin de la réduction du chlore, le deuxième à celle du brome.

Alors que le dernier saut, très brusque, peut être déterminé avec une approximation de 0.01 cc. et permet l'addition de quantités de réactif de cet ordre de grandeur, le premier saut est moins accentué; aussi est-il préférable, pour sa détermination, d'ajouter le réducteur par fractions de 0.05 cc; l'allure de la courbe voisine du virage pouvant être sensiblement considérée comme symétrique par rapport au point d'inflexion, il devient possible de déterminer ce point avec une erreur qui ne dépasse pas 0.01 cc.

Nous donnons dans le tableau III un exemple d'un tel titrage fait sur une prise de 10 cc. de bromure accompagnée de 4.1 cc de la solution saturée de chlorure de sodium, ce qui correspond à 25 équivalents de chlorure par rapport à un équivalent de bromure. Nous avons ajouté au mélange de ces deux solutions 15 cc. d'acide sulfurique 1:1 et un volume de permanganate décinormal de 11 cc.

Dans la troisième colonne de ce tableau nous indiquons au voisinage du premier saut les différences Δ entre les déviations de l'aiguille pour des additions d'arsénite de 0.05 cc.

TABLEAU III

Titrage du bromure à côté de 25 équivalents de chlorure

10 cc K Br n : 10 + 4,1 cc Na Cl 6n + 15 cc H_2SO_4 1 : 1

Extraction avec 100 cc. C Cl_4

cc d'acc. arsénieux n : 10	Déviation du galvanomètre	Δ	cc d'acc. arsénieux n : 10	Déviation du galvanomètre
0.00	10.27		9.00	0.12
		0.16		
0.05	10.11		9.20	0.07
		0.17		
0.10	9.93		9.40	- 0.03
		0.22		
0.15	9.71		9.60	- 0.15
		0.21		
0.20	9.50		9.80	- 0.25
		0.27		
0.25	9.23		10.00	- 0.41
		0.33		
0.30	8.90		10.20	- 0.61
		0.39		
0.35	8.51		10.30	- 0.76
		0.47		
0.40	8.04		10.40	- 1.03
		0.68		
0.45	7.36		10.43	- 1.22
		0.88		
0.50	6.48		10.45	- 1.32
		1.25		
0.55	5.23		10.49	- 1.67
		0.55		
0.60	4.78		10.50	- 2.45
		0.37		
0.65	4.41		10.52	- 2.92
		0.24		
0.70	4.17		10.55	- 3.26
			10.60	- 3.70
			10.70	- 4.27

1er virage : 0.52 ± 0.01 cc
2me virage : 10.50 cc
} différence : 9.98 ± 0.01 cc

Le même titrage est également représenté graphiquement dans la fig. VI.

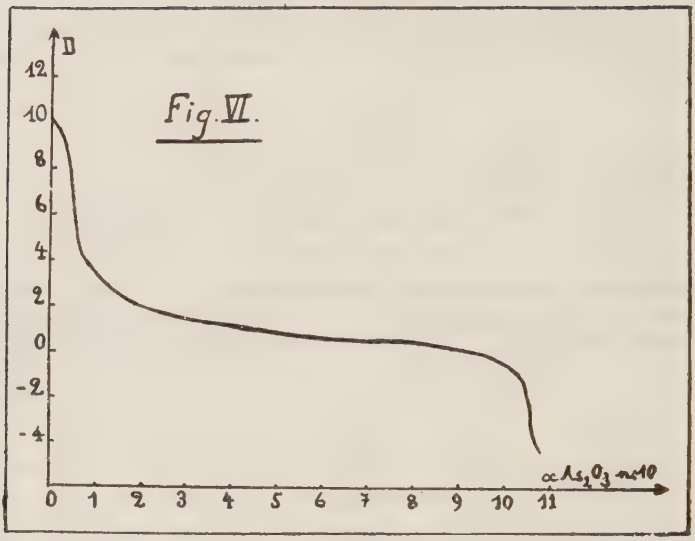


Fig. VI.

Dans cet exemple, le volume de la solution d'arsenite, employé pour la réduction du brome seul, est de 9,98 cc. avec une approximation de 0.01 cc. En multipliant par 1.0032, facteur de la solution d'arsénite, nous obtenons pour le volume de bromure décinormal employé 10.01 ± 0.01 cc; l'erreur relative de ce titrage est donc de 0 à 0,2 p. 100.

Influence de la quantité de chlorure.

Nous avons effectué une série de titrages en associant au bromure des quantités variables de chlorure. Pour oxyder ces mélanges nous avons employé un excès constant de permanganate de 10 p. 100 environ par rapport à la quantité de bromure. De même nous avons conservé pour chaque essai la même acidité en ajoutant à la solution à titrer un volume égal d'acide sulfurique 1:1. Quant à l'extraction, nous avons aussi maintenu le volume de 100 cc. de tétrachlorure de carbone, que nous avons partagé en fractions identiques à celles que nous avions employées dans les essais précédents :

Nous réduisons par conséquent tous ces dosages au titrage type que nous avons donné dans le tableau III. Les courbes de titrage pour chacun des essais se sont montrées toutes sensiblement égales à celles de ce premier titrage.

Aussi nous bornons-nous à rassembler dans le tableau IV quelques résultats que nous avons obtenus dans ces conditions.

TABLEAU IV

Résultats de titrages de bromures accompagnés de chlorure

Employé						Trouvé			
Essai N°	cc KBr n : 10	cc NaCl 6 n	g KBr	g NaCl	[Br'] : [Cl']	1er virage	2me virage	Diff.	g. K Br
I	10	0	0.1190	0.00	1 : 0	0.00 cc	9.97 cc	9.97 cc	0.1190
II	10	1.6	0.1190	0.56	1 : 10	0.14 cc	10.11 cc	9.97 cc	0.1190
III	10	4.1	0.1190	1.40	1 : 25	0.51 cc	10.49 cc	9.98 cc	0.1191
IV	10	8.3	0.1190	2.80	1 : 50	0.52 cc	10.50 cc	9.98 cc	0.1191
V	10	16.7	0.1190	5.60	1 : 100	0.61 cc	10.54 cc	9.93 cc	0.1186
VI	10	33.3	0.1190	11.20	1 : 200	1.01 cc	10.93 cc	9.92 cc	0.1185

Nous appuyons les valeurs données dans ce tableau pour le premier virage par le tableau V, dans lequel nous représentons les débuts de titrage pour chaque essai: les colonnes désignées par D donnent les déviations de l'aiguille du galvanomètre, et celles désignées par Δ, les différences entre ces déviations prises pour des additions d'arsénite de 0.05 cc.

Comme nous l'avons montré dans le tableau III, le deuxième virage peut être déterminé avec une très grande précision et nous nous sommes donc borné à en indiquer les valeurs dans le tableau général IV.

TABLEAU V

Débuts de titrages de bromures accompagnés de quantités variables de chlorure

10 cc KBr n : 10 + a cc NaCl 6n + (10 + a) cc H_2SO_4 1 : 1 + 11 cc $KMnO_4$ n :
Extrait par 100 cc. C Cl_4

Essai N°	I		II		III		IV		V		VI	
[Br']:[Cl']	1 : 0		1 : 10		1 : 25		1 : 50		1 : 100		1 : 200	
cc arsénite n : 10	D	Δ	D	Δ	D	Δ	D	Δ	D	Δ	D	Δ
0.00	4.42	0.17	9.25	0.40	10.27	0.16						
0.05	4.25	0.16	8.85	0.73	10.11	0.18						
0.10	4.09	0.16	8.12	1.52	9.93	0.22						
0.15	3.93		6.60	1.35	9.71	0.21						
0.20			5.25	0.83	9.50	0.27						
0.25			4.42		9.23	0.33						
0 30					8.90	0.39	9.37	0.36				
0.35					8.51	0.47	9.01	0.41				
0.40					8.04	0.68	8 60	0.61	8.47	0.33		
0.45					7.36	0.88	7.99	0.94	8.14	0.33		
0.50					6.48	1.25	7.05	1.62	7.81	0.78		
0.55					5.23	0.45	5.43	0.56	7.03	0.92		
0.60					4.78	0.37	4.87	0.40	6.11	1.25		
0.65					4 41		4.47		4.86	0.45		
0.70									4.41		8.92	
0.75									4.02			0.2
0.80											8.50	
0.85												0.2
0.90											7.94	
0.95											7.28	0.6
1.00											6.31	0.9
1.05											5.08	1.2
1.10											4.67	0.4

Nous voyons d'après ces tableaux que l'on peut doser avec une précision remarquable un bromure accompagné de beaucoup de chlorure; les différences que nous avons observées dans les essais V et VI doivent être attribuées à une extraction incomplète du brome, comme le prouvent les essais suivants :

Dans l'appareil d'extraction nous avons soumis à l'action d'acide sulfurique dilué des prises de 10 cc. de bromate décinormal, additionnées de 10 cc. d'une solution de bromure de potassium à 1,0 p. 100. Pour chacun de ces essais, nous avons en outre, ajouté des quantités croissantes de chlorure de sodium. Nous avons extrait plusieurs fois avec des volumes connus de tétrachlorure de carbone et nous avons titré chaque fraction avec du thiosulfate après addition d'iodure de potassium.

Les résultats que nous avons obtenus sont réunis dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Influence de la quantité de chlorure sur l'extraction du brome

	Volume du CCl_4 employé	Titré par cc $Na_2S_2O_3$ n:10 (Facteur 0.9940)					
[Br']:[Cl']	1:0	1:10	1:50	1:100	1:500	1.1000
1re fraction	25 + 5	9.63	9.43	9.05	8.77	6.80	4.12
2me "	20	0.42	0.57	0.81	1.03	1.88	2.07
3me "	10					0.68	0.86
4me "	10	0.03*	0.09*	0.16*	0.23	0.29	0.74
5me "	10	0.00	0.00	0.05	0.03	0.16	0.46
6me "	10			0.00	0.01	0.12	0.47
7me "	10				0.00	0.07	0.25
8me "	10					0.07	0.23
9me "	10					0.03	0.19
10me "	10					0.00	0.17
11me "	10						0.11
12me "	10						0.08

*) Dans ces cas; les 3me et 4me extractions étaient remplacées par une seule extraction avec 20 cc de tétrachlorure.

Nous voyons que l'extraction est fortement influencée par la présence de grandes quantités de chlorure. S'il est assez facile dans les conditions que nous avons relatées, d'extraire le brome d'une solution contenant 100 équivalents de chlorure par équivalent de brome, il devient laborieux de rendre quantitative cette extraction, si la solution en contient jusqu'à 1000 équivalents.

On devait cependant prévoir qu'en diminuant la quantité de brome à extraire, cette opération serait facilitée. Aussi nous sommes-nous proposé d'examiner la précision de titrages effectués avec des solutions n: 50.

Nous avons préparé une solution de bromure de potassium environ n: 50 dont nous avons déterminé le titre par gravimétrie.

I : 50 cc. 0.1888 g Ag Br

II : 50 cc 0.1890 g Ag Br

Moyenne : 0.1889 g Ag Br

ce qui correspond à un facteur de 1.0059.

La solution d'arsénite environ n: 50 a pu être titrée facilement en prenant comme base la solution de bromure, dont nous avons oxydé 20 cc. par du permanganate en léger excès dans l'appareil d'extraction.

Nous avons extrait le brome formé par 100 cc. de tétrachlorure et titré les extraits comme à l'ordinaire par la solution d'arsénite à déterminer. La réduction complète de l'halogène correspond à un saut très sensible de potentiel qui a lieu pour une addition de 19.29 cc. d'arsénite; ceci correspond à un facteur de 1.043 pour l'arsénite.

Pour déterminer la sensibilité du saut du chlore, nous avons mélangé 17 cc. de la solution de chlorure de sodium 6n à 10 cc. de la solution de bromure, ce qui représente une proportion de 500 équivalents de chlorure par équivalent de bromure. Nous avons oxydé ce mélange dans l'appareil d'extraction par 2,5 cc. de permanganate décinormal et 15 cc. d'acide sulfurique 1 : 1; l'extraction des halogènes libres a été faite au moyen d'un volume de 100 cc. de tétrachlorure divisé en fractions successives de (20+5), 20, 15, 15, 10 et 10 cc.

Le titrage est représenté par le tableau VII et la figure VII.

TABLEAU VII

Titrage de bromure accompagné de 500 équivalents de chlorure

10 cc KBr n : 50
17 cc NaCl 6n
15 cc H_2SO_4 1:1

Oxydation avec 2.5 cc $KMnO_4$ n:10
Extraction avec 100 cc CCl_4.

cc As_2O_3 n : 50	Déviation	Δ	cc As_2O_3 n : 50	Déviation	Δ
0.00	9.58		10.00	0.37	
0.10	9.40		10.30	0.15	
0.20	9.31		10.50	- 0.19	
0.50	8.96		10.60	- 0.31	
1.00	7.88		10.70	- 0.43	
1.10	7.54	0.21	10.75	- 0.51	0.09
1.15	7.33	0.26	10.80	- 0.60	0.11
1.20	7.07	0.35	10.85	- 0.71	0.11
1.25	6.72	0.34	10.90	- 0.82	0.20
1.30	6.38	0.48	10.95	- 1.02	0.63
1.35	5.90	0.33	11.00	- 1.65	0.25
1.40	5.57	0.32	11.05	- 1.90	0.16
1.45	5.25	0.28	11.10	- 2.06	0.11
1.50	5.03		11.15	- 2.17	
1.60	4.67		11.20	- 2.29	
2.00	3.93		11.50	- 2.83	
6.00	1.77		12.00	- 3.40	
1er virage : 1.32 ± 0.01 cc			2me virage : 10.98 ± 0.01 cc		

Chacun des deux virages peut être déterminé avec une approximation de 0.01 cc. La réduction du brome a donc demandé, dans le cas que nous citons comme exemple, un volume d'arsénite de 9.66+0.02 cc.

En prenant en considération les facteurs des deux solutions, nous obtenons un volume de bromure initial de 10.01 cc. au lieu de 10.00 cc.

Dans tous ces essais, nous avons effectué l'oxydation avec un faible excès de permanganate et une forte acidité. Or, dans l'introduction bibliographique de ce travail, nous avons vu que plusieurs auteurs ont pu oxyder sélectivement par le per-

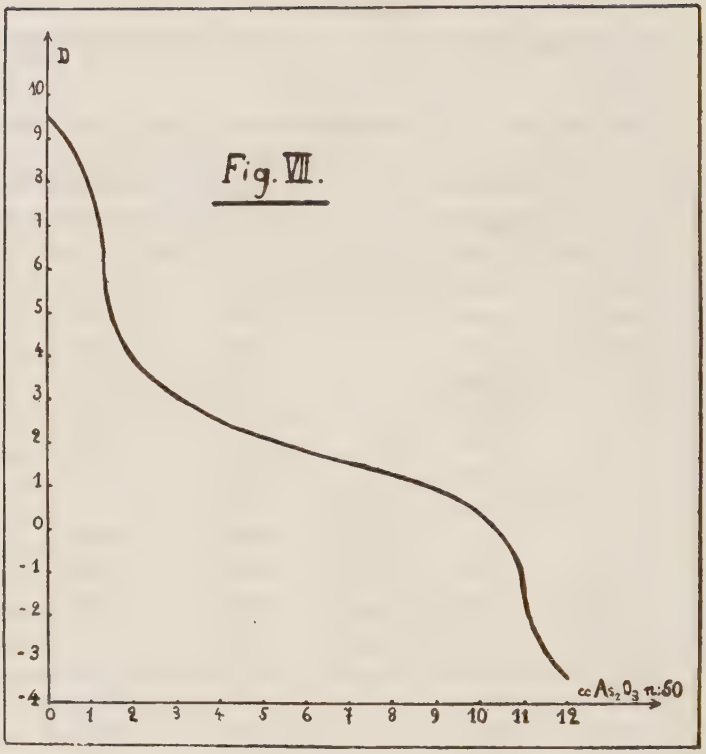


Fig. VII.

manganate le bromure à côté de chlorure, mais en milieu faiblement acide. Nous avons essayé d'appliquer ce principe à nos dosages en choisissant une acidité un peu plus élevée de façon à permettre une légère oxydation du chlorure. Les essais que nous avons entrepris dans cette voie n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants: en milieux faiblement acides, le permanganate donne des produits de réduction insolubles qui viennent considérablement gêner l'extraction, soit en empêchant une bonne décantation, soit en étant entraînés par le tétrachlorure dans l'appareil de titrage.

Un dernier essai nous montre d'ailleurs qu'il est inutile de se limiter à un faible excès d'oxydant, de façon à n'oxyder qu'une petite fraction de chlorure.

Dans l'appareil d'extraction, une prise de 5 cc. de bromure n: 10, accompagnée de 1,6 cc. de chlorure de sodium

et additionnée de 15 cc. d'acide sulfurique 1: 1 a été soumise à l'action de 15 cc. de permanganate; l'excès d'oxydant est donc de 200 p. 100 par rapport à la quantité de bromure. Malgré cela il est possible de déterminer nettement le point d'inflexion de la courbe qui correspond à la réduction du chlore; le tableau VIII en donne la preuve.

TABLEAU VIII

Oxydation avec un grand excès de permanganate

5 cc KBr n : 10 + 1.6 cc NaCl 6 n + 15 cc H_2SO_4 1 : 1
Oxydation avec 15 cc $KMnO_4$ n : 10 ; extraction avec 100 cc CCl^4

cc As_2O_3 n : 10	Déviation	Δ	cc As_2O_3 n : 10	Déviation	Δ
0.00	10.60		6.85	6.33	0.20
1.00	10.13		6.90	6.12	0.21
2.00	9.71		6.95	5.75	0.37
3.00	9.32		7.00	5.30	0.45
4.00	8.90		7.05	4.51	0.79
5.50	8.14		7.10	4.10	0.41
6.00	7.77		7.15	3.81	0.29
6.50	7.23		7.20	3.52	0,29
6.55	7.14	0.09	7.25	3.37	0.15
6.60	7.03	0.11	7.30	3.23	0.14
6.65	6.95	0 08	7.50	2.79	
6.70	6.84	0.11	8.00	2.19	
6.75	6.70	0.14	9.00	1.54	
6.80	6.53	0.17	10.00	1.08	
Virage du chlore : 7,02 ± 0.01 cc					

A cette occasion, nous remarquons que l'approche du virage du brome peut être prévue par la décoloration de la solution. Une telle indication n'existe pas pour le virage du chlore qui n'est signalé que par le saut du potentiel. Il est par conséquent nécessaire de titrer lentement jusqu'à ce premier saut: il résulte de cette condition que l'addition d'un grand excès d'oxydant augmentera sensiblement le temps nécessité par un titrage. Cependant avec une certaine habitude il est assez aisé de constater également l'approche du

premier virage à de fortes déviations passagères de l'aiguille, avant qu'elle n'atteigne son point d'équilibre.

Il nous paraît utile de donner brièvement le mode opératoire finalement adopté pour le dosage du bromure à côté de chlorure.

Dans l'ampoule d'extraction, renfermant 25 cc. de tétrachlorure de carbone, on met la solution à analyser et ajoute un volume égal d'acide sulfurique 1: 1. On introduit par l'entonnoir le permanganate en léger excès par rapport au bromure*. Après agitation on fait couler le tétrachlorure dans l'appareil de titrage contenant déjà environ 150 cc. d'eau et 5-10 cc. d'acide sulfurique 1: 1, en ayant soin de plonger l'extrémité du tube capillaire dans cette solution. On rince le tube avec 5 cc. de tétrachlorure et répète les extractions avec des fractions de 20, 20, 15, et 15 cc. de tétrachlorure**.

Le titrage s'effectue en agitant fortement de façon à mettre en suspension le tétrachlorure dans l'eau; on titre avec de l'arsénite en notant, après chaque addition de réactif, la déviation de l'aiguille du galvanomètre.

---

* Si l'on ignore la quantité de bromure que contient approximativement la solution, il est avantageux de faire sur une partie aliquote l'essai d'orientation suivant: on l'acidifie par un volume égal d'acide chlorhydrique concentré et ajoute quelques centimètres cubes de tétrachlorure. Puis on ajoute par fractions du permanganate en ayant soin d'agiter la solution après chaque addition. La coloration du tétrachlorure passe par un maximum correspondant à l'oxydation totale du bromure en brome. L'addition ultérieure d'oxydant fait diminuer cette coloration jusqu'à une intensité limite, par suite de la formation de Br Cl. Il suffit alors d'ajouter à la solution à extraire un volume de permanganate légèrement supérieur à celui correspondant au maximum de coloration.

** Ces fractions de tétrachlorure sont suffisantes pour extraire quantitativement les halogènes d'une solution dont le volume ne dépasse pas 30 cc. et dont la teneur en ion chlorure est inférieure à 4-5 p. 100; pour des solutions plus concentrées en chlorure, on réduit le volume de la prise et effectue en conséquence la titration avec un réducteur $\frac{n}{50}$

En résumé, on peut dire que le principe que nous avons élaboré permet des dosages très précis du bromure accompagné de quantités très variables de chlorure. La seule difficulté de la méthode réside dans l'extraction difficile des halogènes dans des solutions concentrées en chlorure. Pour contourner cette difficulté il suffit d'opérer avec des solutions plus diluées, d'autant plus que nous avons pu montrer la grande précision du dosage avec des solutions $\frac{n}{50}$

B. *Dosage de l'iodure à côté de bromure et de chlorure*

Nous nous sommes proposés d'élaborer également une méthode potentiométrique de dosage de l'iodure à côté des autres halogénures. L'examen des potentiels d'oxydation des halogènes nous montre que la possibilité d'une telle séparation devrait exister étant donné que les potentiels normaux de l'iode et du chlore diffèrent de 730 millivolts et ceux de l'iode et du brome de 435 millivolts.

Différents auteurs se sont d'ailleurs déjà inspirés de ce principe et ont donné des indications relatives à ces dosages.

Nous trouvons en premier lieu un travail de Crotogino (87), lequel titre l'iodure accompagné de faibles quantités de bromure et de chlorure avec du permanganate en milieu légèrement sulfurique. Il observe un saut de potentiel très net lorsque l'iodure est quantitativement oxydé en iode; il est vrai que ce saut a lieu avec un faible retard et donne par conséquent une valeur d'environ 1 p. 100 trop élevée pour l'iodure, phénomène que l'auteur attribue à une oxydation partielle de l'iode en iodate.

En répétant ces expériences, E. Müller et H. Möllering (88) arrivent à une conclusion analogue pour les titrages en milieu sulfurique. Mais ces auteurs ont également opéré en milieu faiblement chlorhydrique et trouvent dans ces conditions deux sauts de potentiel. Le premier correspond à l'oxydation de l'iodure en iode; il est très net mais donne une erreur en trop de 1,7 p. 100 pour l'iodure. Le deuxième saut de potentiel, moins net que le premier indique la fin de l'oxydation de l'iode en chlorure d'iode. Finalement des additions ultérieures de permanganate produisent des irrégularités de potentiel qui accompagnent l'apparition passagère de bioxyde de manganèse dans la solution que l'on titre.

Une technique analogue a été proposée par S. Hendrixson (89) et par Kolthoff (90). Mais les résultats que donnent ces auteurs sont en contradiction avec ceux obtenus par Crotogino et Müller. Ils prétendent que l'exactitude de la méthode basée sur la détermination du saut de l'iode est très grande.

Hahn et Weiler (91), ont établi une méthode quantitative qui s'appuie sur la détermination de ce saut. Ils travaillent

en milieu faiblement sulfurique avec du permanganate comme oxydant et arrivent à la conclusion qu'il est possible de doser ainsi l'iodure accompagné de quantités de chlorure et de bromure allant jusqu'à 20 équivalents pour le premier et jusqu'à 2 équivalents par équivalent d'iodure pour le second. Ils ont trouvé que l'addition de tétrachlorure de carbone à la solution à titrer permet d'améliorer sensiblement la précision du titrage et sont ainsi arrivés à doser avec une précision suffisante des mélanges renfermant par équivalent d'iodure jusqu'à 20 équivalents de bromure ou 200 équivalents de chlorure. Nous mentionnerons encore que quelques courbes, publiées dans le travail de Hahn et Weiler et qui représentent les titrages d'un iodure accompagné de bromure ou de chlorure, montrent après le premier saut et à une distance double du point d'origine un second saut mal défini, dont les auteurs n'ont pas tenu compte.

Finalement, nous trouvons un travail dû à Willard et Young (92) qui préconisent l'emploi de sulfate cérique décinormal comme oxydant; mais cette méthode ne peut être appliquée qu'à des mélanges pauvres en bromure et en chlorure.

L'examen de ces méthodes nous démontre que dans le cas de l'iodure on se heurte à des difficultés analogues à celles que nous avons rencontrées lorsque nous avons soumis un mélange de bromure et de chlorure à l'oxydation directe: si l'halogénure à déterminer est accompagné de fortes quantités d'un autre halogénure moins réducteur, la sensibilité de la méthode devient très faible et une application analytique n'est pas possible.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré comment on arrive à contourner la difficulté dans le cas du dosage du bromure à côté du chlorure.

Pour le titrage de l'iodure accompagné de bromure et de chlorure, on dispose d'une autre possibilité:

Müller et Möllering ont déjà montré que le titrage potentiométrique, par du permanganate, d'un iodure, en solution faiblement chlorhydrique, donne deux sauts de potentiel; alors que le premier représente l'oxydation de l'iodure en iode, le second, moins net, a lieu pour un volume double d'oxydant. Il indique par conséquent l'oxydation de l'iode au degré d'oxydation correspondant à l'acide hypoiodeux.

On sait depuis longtemps que cette substance est amphotère et peut en conséquence être considérée comme hydroxyde du cation I'(Andrews) (93) dont la stabilité en solution aqueuse est très limitée. Suivant l'acidité de la solution, il y a transformation soit en iode et acide iodique, soit en iodure et iodate, comme l'ont montré Skrabal et Buchta (94). Ces deux auteurs font surtout remarquer la grande différence qui existe entre l'action de l'acide sulfurique d'une part et celle de l'acide chlorhydrique de l'autre: alors que le premier provoque la décomposition de l'acide hypoiodeux, le second exerce sur cet acide une action stabilisante considérable qui est d'autant plus grande que la concentration en acide chlorhydrique est élevée. D'après ces auteurs on doit admettre que l'acide sulfurique forme avec l'acide hypoiodeux un sulfate très facilement hydrolysable en solution aqueuse alors que l'acide chlorhydrique forme un chlorure d'iode dont l'hydrolyse peut être réduite à un minimum par un excès d'acide. Schützenberger (95) explique la stabilité très grande de I Cl en milieu fortement chlorhydrique par la formation d'un acide complexe $H^{\cdot}[ICl_2]'$ produit par l'addition d'une molécule d'acide chlorhydrique sur une molécule de chlorure d'iode.

$$H^{\cdot}Cl' + ICl = H^{\cdot}[ICl_2]'$$

Skrabal (94) a déterminé la concentration d'acide chlorhydrique nécessaire pour obtenir l'oxydation de l'iodure en chlorure d'iode. Il a trouvé que pour des concentrations inférieures à la concentration normale, cette oxydation n'a lieu que partiellement et qu'elle est accompagnée d'une formation notable d'acide iodique. Pour des concentrations supérieures, l'oxydation en I Cl prédomine et peut être considérée comme quantitative, si la solution d'iodure est additionnée d'un volume égal d'acide chlorhydrique concentré.

En examinant les travaux de Müller et Möllering à l'aide des considérations de Skrabal, on voit que les premiers auteurs on opéré avec une concentration en acide chlorhydrique trop faible pour obtenir une stabilité suffisante du chlorure d'iode. Nous montrerons dans ce chapitre que c'est également à cette faible concentration en acide chlorhydrique qu'il faut attribuer l'inflexion peu nette du second saut, observée par ces auteurs.

Essais:

Pour nos essais, nous nous sommes servi:

1) d'une solution d'iodure de potassium décinormale (facteur 1.0016) dont le titre a été déterminé par la méthode de Volhard;

2) d'une solution de permanganate de potassium décinormale (facteur 0.9895) dont le titre a été obtenu à partir de l'oxalate de sodium Sörensen.

Comme appareil de titrage, nous avons utilisé un dispositif semblable à celui avec lequel nous avons effectué nos premiers dosages de bromure par oxydation directe (voir page 24); il comprend: un becher de 500 cc., un agitateur à palettes, une électrode de mesure en platine, une électrode de comparaison et un galvanomètre. L'électrode de comparaison est encore composée d'une lame de platine plongeant dans une solution diluée de bromure et contenant une faible quantité de brome.

Avant d'élaborer la méthode quantitative, nous nous sommes rendu compte, par quelques essais préliminaires, que la détermination précise du saut du potentiel correspondant à l'oxydation quantitative de l'iodure en chlorure d'iode ne peut être obtenue qu'en solution fortement chlorhydrique.

Nous avons soumis l'iodure à l'action du permanganate

1) en milieu faiblement chlorhydrique,

2) en milieu faiblement chlorhydrique mais riche en chlorure,

3) en milieu fortement chlorhydrique.

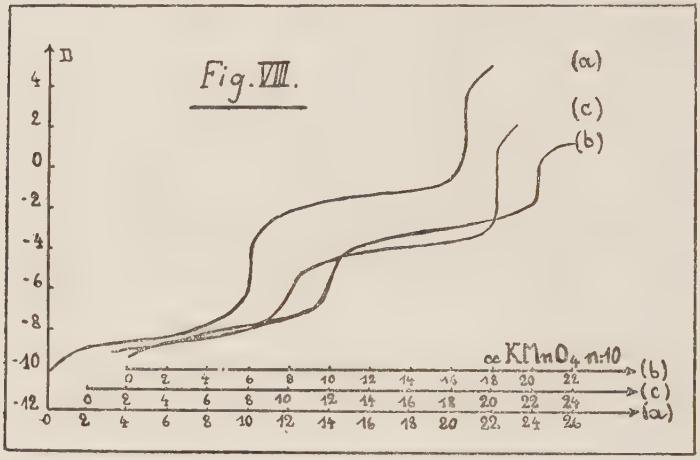
Premier Essai. — Fig. VIII courbe (a).

10 cc. d'iodure dilués par 100 cc. d'eau ont été acidifiés par 20 cc. d'acide chlorhydrique 4 n et additionnés de 25 cc. de tétrachlorure.

Le titrage potentiométrique par du permanganate donne dans ces conditions un saut de potentiel relativement net pour l'oxydation quantitative de l'iodure en iode. Puis le potentiel devient instable; le deuxième saut du potentiel, qui correspond au chlorure d'iode, est fort mais peu précis; il n'est d'ailleurs constaté qu'après addition d'un volume plus qu'équivalent de permanganate.

Nous pouvons interpréter ces résultats de la façon suivante: le saut de l'iode peut être observé assez bien par suite de la faible proportion du chlorure. Le second saut est observé trop tard à cause d'une protection insuffisante du chlorure d'iode contre l'oxydation en iodate.

Deuxième Essai. — Fig. VIII courbe (b).



10 cc. d'iodure dilués par 100 cc. d'une solution contenant 52 g. de chlorure de magnésium cristallisé ont été additionnés de 20 cc. d'acide chlorhydrique 4 n et de 25 cc. de tétrachlorure; nous avons soumis ce mélange à une oxydation par du permanganate et suivi ce titrage au moyen du galvanomètre.

L'oxydation de l'iodure en iode est indiquée par un saut très faible du potentiel qui s'explique par la forte teneur en anion chlorure de la solution. Après le palier, qui correspond à l'oxydation de l'iode libre en chlorure d'iode, un saut brusque de potentiel vient indiquer la fin de cette réaction. La netteté de ce saut est produite par la protection que la grande quantité de chlorure assure au chlorure d'iode en faisant entrer ce dernier dans l'anion complexe $[ICl_2]'$.

Troisième Essai. — Fig. VIII courbe (c).

Finalement, nous avons oxydé par le permanganate un mélange composé de 10 cc. d'iodure, de 50 cc. d'acide chlorhydrique concentré (12n), de 70 cc. d'eau et de 25 cc. de

tétrachlorure de carbone; c'est une solution qui présente par conséquent la même concentration en anion chlorure que la solution du deuxième essai.

Pendant ce titrage, le galvanomètre nous indique par un léger saut de potentiel l'oxydation en iode et par un saut très net la fin de l'oxydation en chlorure d'iode. Dans ce cas nous avons de nouveau réalisé les conditions de protection nécessaires pour stabiliser le chlorure d'iode et pour le soustraire à une oxydation ultérieure.

Ces trois essais nous permettent par conséquent d'envisager une méthode de dosage de l'iodure basée sur une oxydation en milieu fortement chlorhydrique et sur la détermination du saut correspondant à la formation quantitative de I Cl ou plutôt de l'acide complexe $H^{+}[ICl_2]^{-}$. Dans les exemples qui suivent, nous montrons que ce principe peut être appliqué d'une façon tout à fait générale à des mélanges contenant à côté de l'iodure de grandes quantités des deux autres halogénures, chlorure et bromure.

1) *Titrage d'un iodure par du permanganate en milieu fortement chlorhydrique et en présence de tétrachlorure de carbone.*

10 cc. de la solution décinormale d'iodure de potassium ont été dilués par 50 cc. d'eau et additionnés de 25 cc. d'acide chlorhydrique concentré; nous avons par conséquent une concentration environ 3,5 n en H Cl. De plus, nous avons encore ajouté 25 cc. de tétrachlorure de carbone pour éviter une perte d'iode.

Le titrage a été fait comme à l'ordinaire en effectuant la lecture de la déviation de l'aiguille après addition de permanganate. Il est représenté par le tableau IX et par la courbe (a) de la figure IX.

TABLEAU IX

Titrage d'iodure en milieu chlorhydrique

10 cc KI n:10 + 50 cc H_2O + 25 cc HCl 12n + 25 cc CCl_4

Oxydation par $KMnO_4$ n:10

cc $KMnO_4$ n:10	Déviation	cc $KMnO_4$ n:10	Déviation
0.00	< - 12	20.13	- 7.39
14.00	- 10.39	20.16	- 7.21
15.00	- 10.05	20.18	- 7.04
19.00	- 8.61	20.21	- 6.75
19.50	- 8.36	20.23	- 6.15
20.00	- 7.71	20.26	- 2.87
20.02	- 7.67	20.28	- 1.03
20.05	- 7.60	20.31	- 0.38
20.07	- 7.53	20.34	+ 0.02
20.10	- 7.47	22.00	+ 2.50

Virage théorique pour ICl : 20.25 cc $KMnO_4$
Virage obtenu : 20.25 cc $KMnO_4$

Nous voyons que le potentiel varie brusquement pour un volume compris entre 20,23 et 20,26 cc. de permanganate. Les facteurs des solutions d'iodure et de permanganate nous font prévoir le virage pour un volume de 20.25 cc.

Ce titrage présente donc une précision remarquable ; pour le dosage de faibles quantités d'iodure, le fait qu'un équivalent d'iodure exige deux équivalents d'oxydant présente encore un avantage.

Il est inutile d'ajouter que ce titrage est en outre indépendant des quantités de chlorure qui peuvent accompagner l'iodure, puisque c'est précisément l'anion chlorure qui, en stabilisant le chlorure d'iode, confère à ce dernier un potentiel bien défini.

2) *Titrage par le permanganate en milieu chlorhydrique d'un iodure accompagné de quantités variables de bromure.*

Il nous reste encore à voir si l'addition de fortes quantités de bromure vient exercer une action défavorable sur le titrage de l'iodure. Les essais que nous avons effectués dans

ce but nous ont montré que cela n'est pas le cas: le saut de potentiel qui correspond à l'oxydation quantitative de l'iode au degré d'oxydation + 1 reste très net et précis, même en présence de quantités considérables de bromure.

A titre d'exemple, nous avons consigné dans les tableaux IX et X deux titrages, le premier d'un iodure contenant par équivalent 200 équivalents de bromure, le second d'un iodure accompagné de 1.000 équivalents de bromure. Les courbes (b) et (c) de la figure IX représentent graphiquement ces titrages.

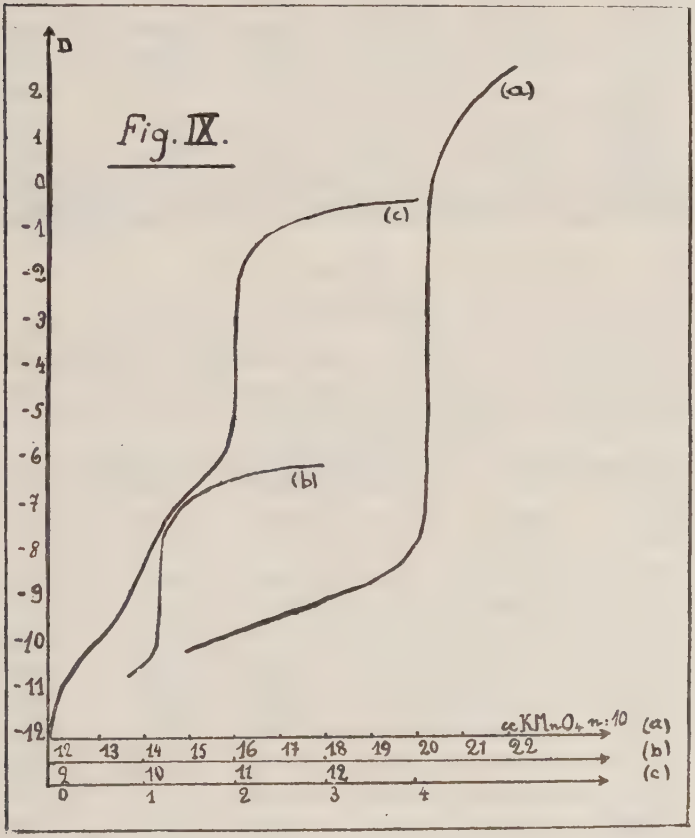


TABLEAU X

Titrage d'iodure à côté de bromure en milieu chlorhydrique

5 cc KI n : 10 + 50 cc H_2O + 25 cc HCl conc. + 12 g KBr + 25 cc CCl_4
[KI] : KBr] = 1:200

cc $KMnO_4$ n : 10	Déviation	cc $KMnO_4$ n : 10	Déviation	cc $KMnO_4$ n : 10	Déviation
9.80	- 10.63	10.06	- 10.31	10.22	- 7.57
9.86	- 10.57	10.08	- 10.30	10.25	- 7.40
9.91	- 10.51	10.11	- 10.22	10.28	- 7.27
9.97	- 10.41	10.13	- 9.98	10.50	- 6.89
10.00	- 10.38	10.16	- 8.37	11.00	- 6.38
10.03	- 10 35	10.19	- 7.83	12.00	- 6.03

Vir. théor 10.13 cc $KMnO_4$ - Virage obtenu 10.14 cc $KMnO_4$

TABLEAU XI

Titrage d'iodure à côté de 1.000 *équivalents de bromure*

1 cc KI n : 10 + 50 cc H_2O + 25 cc HCl conc. + 12 g KBr + 25 cc CCl_4
[KI] : [KBr] = 1:1000

cc $KMnO_4$ n : 10	Déviation	cc $KMnO_4$ n : 10	Déviation	cc $KMnO_4$ n : 10	Déviation
0.00	<- 12	1.02	- 8.09	1.97	- 5.48
0.03	- 11.60	1.05	- 7.97	2.00	- 5.03
0.50	- 9.85	1 08	- 7.87	2 03	- 2.50
0.80	- 9.05	1.50	- 6.69	2 05	- 1.96
0.86	- 8.81	1.61	- 6.49	2.08	- 1.71
0.91	- 8.58	1.72	- 6.27	2.11	- 1.58
0.94	- 8.47	1.83	- 6.00	2.50	- 0.90
0.96	- 8.33	1.89	- 5.83	3.00	- 0.57
0.99	- 8.18	1.94	- 5.61	4.00	- 0 29

Vir. théor pr. I_2 : 1.01 cc $KMnO_4$. Vir. obtenu : incertain
" " " ICl : 2.03 " " " : 2.02 cc $KMnO_4$

Le mode opératoire du dosage de l'iodure à côté de bromure et de chlorure se réduit donc aux opérations suivantes :

La solution à analyser (env. 100 cc.) est additionnée de 25 cc. d'acide chlorhydrique concentré et de qq. cc. de $C Cl_4$ (10-20 cc.). On titre avec du permanganate décinormal. Il suffit d'observer le potentiel à partir du moment où la solution de tétrachlorure, dont la coloration a passé par un maximum, n'est plus que très légèrement violacée. On ajoute alors le permanganate goutte par goutte en notant chaque fois le potentiel correspondant.

Nous remarquons que ce dernier varie brusquement lorsque le tétrachlorure devient incolore ou très légèrement violacé.

Le changement de coloration au point d'équivalence est tellement sensible que l'on pourrait doser très exactement l'iodure par ce mode opératoire, sans potentiomètre, en titrant jusqu'à décoloration du tétrachlorure.

Conclusion :

En résumé, nous avons donc pu montrer qu'il est possible de déterminer avec une grande précision l'iodure à côté de très fortes quantités de chlorure et de bromure. Dans ce but, on détermine le saut de potentiel qui correspond à l'oxydation de l'acide hypoiodeux. Ce saut peut être rendu très net en ajoutant une grande quantité d'acide chlorhydrique qui transforme l'acide hypoiodeux en chlorure d'iode, dont le potentiel est nettement défini.

Au moment de terminer la rédaction de ce chapitre, nous apprenons que deux auteurs russes, Gorbatscheff et Kassatkina, sont arrivés aux mêmes conclusions que nous et préconisent le dosage de l'iodure en l'oxydant en chlorure d'iode en milieu fortement chlorhydrique. Dans ce travail, paru dans la *Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie* 191, page 104, du 7 juillet 1930, nous ne trouvons cependant aucune indication en ce qui concerne le mode opératoire et la précision de la méthode; les résultats ne sont représentés que par une seule courbe schématique.

Sans avoir connaissance des travaux de ces auteurs, nous avons déjà exposé nos recherches sur ce dosage à la séance du 18 juin 1930 de la Société chimique de France (section Strasbourg-Mulhouse).

C. *Dosage du bromure à côté d'iodure et de chlorure*

Il nous reste encore à voir l'influence qu'exerce la présence d'iodure sur le dosage que nous avons préconisé pour le bromure accompagné de chlorure.

Nous rappelons que ce dosage est basé sur une oxydation du mélange des deux halogénures conduite de telle façon que la totalité du bromure soit transformée en brome et qu'une faible partie du chlorure soit oxydée en chlore.

Appliqué à un mélange contenant encore à côté des deux halogénures cités de l'iodure, ce principe doit entraîner une oxydation de l'iodure en chlorure d'iode, dont le potentiel d'oxydation est, comme nous l'avons vu, inférieur à celui du brome. Si nous arrivons par conséquent à extraire par le tétrachlorure de carbone le chlore, le brome et le chlorure d'iode, nous devons prévoir que la titration potentiométrique par l'arsénite doit nous donner trois sauts de potentiel qui correspondront successivement aux réductions totales du chlore en chlorure, du brome en bromure et du chlorure d'iode en iode. L'emploi comme réducteur de l'arsénite en milieu acide exclut la détermination de la réduction quantitative de l'iode en iodure.

En ce qui concerne la netteté des sauts, nous ne prévoyons aucun changement pour celui qui accompagne la réduction du chlore. Par contre, les essais effectués dans le chapitre précédent nous ont montré qu'il importe de se mettre en milieu fortement chlorhydrique pour observer avec précision le saut qui accompagne le passage du potentiel d'oxydation du brome à celui du chlorure d'iode.

Sachant que la présence d'acide chlorhydrique doit être évitée pour ne pas aplatir le premier saut, nous devons par conséquent conduire le titrage de la manière suivante:

Les extraits, réunis dans l'appareil de titrage sous une couche d'eau légèrement sulfurique, sont émulsionnés par une violente agitation. On titre par de l'arsénite et détermine le premier saut; par des additions ultérieures de réactif on réduit la majorité du brome de façon à pouvoir ouvrir l'appareil et introduire une certaine quantité d'acide chlorhydrique sans que du brome ne s'échappe. Puis on continue le titrage et note le saut qui correspond à la réduction quantitative du brome.

Essais:

Pour les essais que nous avons effectués suivant ce principe, nous avons employé les mêmes solutions que précédemment, c'est-à-dire des solutions décinormales d'iodure, de bromure et d'arsénite, et une solution de permanganate environ décinormale. Nous donnons dans le tableau XII et la fig. X un titrage effectué à partir d'un mélange de 5 cc. de bromure et de 5 cc. d'iodure que nous avons acidifié par 5 cc. d'acide chlorhydrique concentré et oxydé par 20 cc. de permanganate. Après extraction par 100 cc. de tétrachlorure, nous avons titré les extraits jusqu'à ce que la solution ne soit plus que faiblement colorée en jaune; à ce moment, nous avons ouvert le récipient de titrage et ajouté 40 cc. d'acide chlorhydrique concentré; puis nous avons continué le titrage.

TABLEAU XII

Titrage de bromure accompagné de chlorure et d'iodure

5 cc KBr n:10 + 5 cc KI n:10 + 5 cc HCl conc.

[I'] : [Br'] : [Cl'] = 1:1:120

Oxydation avec 20 cc $KMnO_4$ n:10; extraction par 100 cc CCl_4

cc As_2O_3 n : 10	Déviation	Δ	cc As_2O_3 n : 10	Déviation	Δ
0.00	8.12		Ap. addition de 40 cc HCl conc.		
0.10	8.07		5.00	- 4.08	
0.20	7.97		5.10	- 4.18	
0.30	7.65		5.20	- 4.31	
0.40	7.33	0.26	5.30	- 4.47	0.10
0.45	7.07	0.30	5.35	- 4.57	0.10
0.50	6.77	0.62	5.40	- 4.67	0.13
0.55	6.15	1.30	5.45	- 4.80	0.17
0.60	4.85	1.36	5.50	- 4 97	0.25
0.65	3.49	0.54	5.55	- 5.22	0.27
0.70	2 95	0.43	5.60	- 5.59	1.27
0.75	2.52	0.25	5.65	- 6.86	0.41
0.80	2.27		5.70	- 7.27	
5.00	- 1.52		5.75	< - 12.00	

1er virage 0.61 cc } différence 5.01 cc As_2O_3 n:10
2me virage 5.62 cc } théorie: 4.99 As_2O_3 n:10

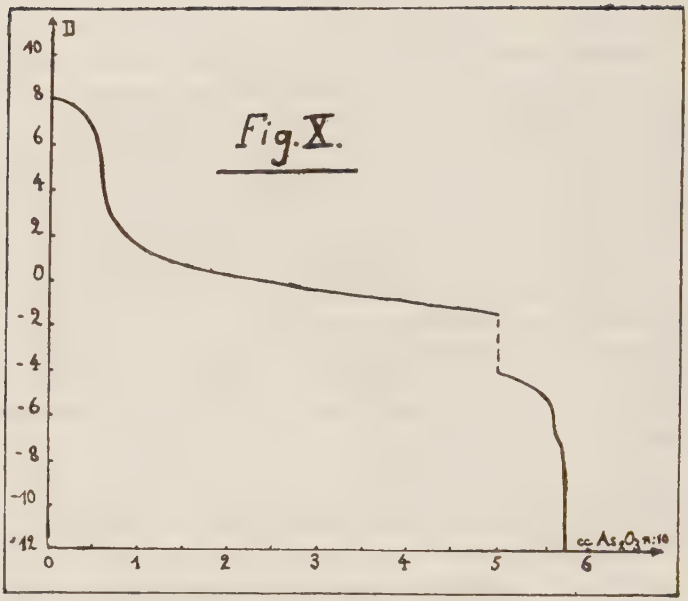


Fig. X.

En examinant ces résultats, nous voyons que le premier saut est nettement indiqué. Quand au second, accompagné d'un virage de la coloration du tétrachlorure qui passe au violet, il est suivi d'un palier très court qui se termine par un fort saut de potentiel.

Nous devons interpréter ce phénomène de la façon suivante:

L'oxydation du mélange d'iodure et de bromure en milieu chlorhydrique nous conduit au brome et au chlorure d'iode. Nous avons vu que le premier peut être extrait quantitativement d'une solution riche en chlorure. Il n'en est pas de même pour le chlorure d'iode. Ce composé étant soluble dans le tétrachlorure de carbone, nous devons admettre que la solution aqueuse n'en renferme que très peu à l'état libre et que la presque totalité forme avec l'acide chlorhydrique un composé complexe H $[ICl_2]$ dont l'existence a déjà été signalée par Schützenberger.

$$H^{\cdot}Cl' + ICl \rightleftharpoons H^{\cdot}[ICl_2]'$$

Il se trouve de ce fait en majeure partie soustrait à l'extraction puisque ce n'est que la fraction de chlorure d'iode non combinée, correspondant à l'équilibre mentionné, qui peut être extraite par le tétrachlorure.

Il faut par conséquent une très faible quantité de réducteur pour réduire la totalité de chlorure d'iode en iode lors du titrage. A son tour l'iode formé est réduit par l'arsénite, mais cette réaction est réversible et la réduction quantitative du chlorure d'iode est donc simultanément indiquée par l'établissement du potentiel d'oxydation de l'acide arsénique.

Pour conclure, nous dirons que, dans les conditions que nous avons envisagées, la réduction totale du brome est dififcile à reconnaître par potentiométrie par suite de la proximité du saut du potentiel qui correspond à la réduction du chlorure d'iode. Mais la présence de faibles quantités de ce composé dans les extraits permet de reconnaître avec beaucoup de précision la fin de la réduction du brome à la mise en liberté d'iode qui, en se dissolvant dans le tétrachlorure, confère à la solution une coloration violette très nette.

En nous basant sur ce que nous venons d'exposer, nous préconisons le mode opératoire suivant pour le dosage du bromure accompagné d'iodure et de chlorure.

La solution à analyser, se trouvant avec 25 cc. de tétrachlorure de carbone dans l'appareil d'extraction, est additionnée d'une volume égal d'acide sulfurique 1; 1. Si la solution est pauvre en chlorure, il est avantageux d'ajouter encore quelques cc. d'acide chlorhydrique concentré.

On ajoute une quantité de permanganate dépassant légèrement celle nécessaire pour oxyder l'iodure en I Cl et le bromure en brome.*

Puis on extrait avec 100 cc. de $C Cl_4$ comme il a été décrit précédemment (page 50).

Les extraits réunis dans l'appareil de titrage sous une couche d'eau légèrement sulfurique sont titrés par l'arsénite décinormal.

---

* Si l'on ne connaît pas la teneur approximative en bromure et iodure, on peut trouver la quantité de permanganate à employer par un essai d'orientation analogue à celui décrit page 50.

Après le premier saut du potentiel, correspondant à la réduction du chlore en chlorure, on ajoute 40 cc. d'acide chlorhydrique concentré et titre jusqu'à apparition d'une légère coloration violette qui indique la réduction totale du brome en bromure.

La quantité d'arsénite employée entre les deux virages correspond au bromure de la solution initiale.

RESUME

1) Nous avons donné une formule permettant de calculer le potentiel d'oxydation qu'on devrait obtenir lorsque l'on titre un mélange de bromure et de chlorure avec de l'eau de chlore, en faisant l'hypothèse que les halogènes libres ne donnent pas de réactions secondaires ni entre eux, ni avec leurs ions.

2) En comparant les courbes de potentiel expérimentales avec les courbes calculées, nous avons constaté que de telles réactions secondaires ont lieu dans une large mesure et diminuent de ce fait les possibilités de doser les trois halogénures par oxydation fractionnée.

3) Nous avons donné un mode opératoire permettant de doser le bromure à côté d'une quantité de chlorure ne dépassant pas certaines limites par titrage potentiométrique au moyen d'eau de chlore et en présence de tétrachlorure de carbone.

4) Une méthode de dosage de bromure accompagné de n'importe quelle quantité de chlorure a été décrite. Elle comprend une oxydation totale du bromure en brome et partielle du chlorure en chlore, suivie d'une extraction des halogènes libérés avec du tétrachlorure de carbone et d'un titrage potentiométrique des extraits avec un réducteur.

5) Nous avons étudié l'oxydation de l'iodure en milieu acide avec des oxydants forts et constaté qu'on obtient, en présence d'une grande quantité d'anion chlorure, le chlorure d'iode qui est caractérisé par une grande stabilité et un pouvoir oxydant légèrement supérieur à celui de l'iode.

6) Cette constatation nous a conduit à une méthode de dosage de l'iodure à côté de n'importe quelle quantité de bromure et de chlorure. Elle consiste en une oxydation de l'iodure en I Cl avec un oxydant fort, en milieu fortement chlorhydrique et en présence de tétrachlorure de carbone.

7) Finalement, nous avons montré comment on doit opérer pour doser le bromure accompagné d'iodure et de chlorure.

8) En conclusion, nous avons la possibilité de doser exactement les trois halogénures dans un mélange où ils coexistent.

L'iodure et le bromure se détermineront suivant les méthodes que nous avons décrites et le chlorure se déduira d'une détermination volumétrique ou gravimétrique des halogènes totaux.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

(1) *Reimann:* Ann. der Chem., **115**, 140 (1860).
(2) *Duflos:* R. Fresenius: Quantitative Analyse, 6. Aufl., I, 485.
(3) *Reichardt:* Arch. d. Pharm., **16**, 642.
(4) *Villiers et Fayolle:* Compt. rend., **118**, 1332.
(5) *Weiss:* Repert. d. anal. Chemie, **5**, 238.
(6) *Hibbard:* Ind. Eng. Chem., **18**, 57 (1926).
(7) *Grange:* Journ. f. prakt. Chem., **55**, 167.
(8) *Fresenius:* Quantitative Analyse, 6. Aufl., I, 482.
(9) *Gooch et Ensign:* Am. Journ. of science, **40**, 145.
(10) *Donath:* Z. anal. Chem., **30**, 60.
(11) *Krutwig:* Ber. d. d. chem. Ges., **17**, 341.
(12) *Cook:* Journ. of the chem. Soc., **47**, 471.
(13) *Jannasch:* Zeitschr. f. prakt. Chem., **78**, 28.
(14) *Gooch et Browning:* Z. anal. Chem., **30**, 60.
(15) *Kolthoff*, Z. anal. Chem., **60**, 405.
(16) *Lebeau:* Compt. rend., **110**, 520.
(17) *Vortmann:* Monatsh. f. Chemie, **15**, 280.
(18) *Schay:* Zeitschr. f. Elektrochem., **29**, 123 (1923).
(19) *Specketer:* Zeitschr. f. Elektrochem., **4**, 539 (1897-1898).
(20) *Winkler:* Z. anal. Chem., **39**, 85 (1900), 53, 20 (1914).
(21) *Weszelszky:* Z. anal. Chem., **39**, 81 (1900).
(22) *Cornec et Groh:* Bull. Soc. chim. de France, **35**, 681 (1924).
(23) *Dunn:* Analyst., 53, 211 (1928).
(24) *Baubigny et Chavannes:* Z. anal. Chem., **43**, 56 (1904), **47**, 518 (1908), **49**, 374 (1910).
(25) *Pisou et Bernier:* Z. anal. Chem., **60**, 403.
(26) *Müller:* Ber. d. d. chem. Ges., **35**, 950 (1902).
(27) *Vortmann:* Z. anal. Chem., **28**, 705.
(28) *Guyard:* Bull. Soc. chim. de France, **31**, 301.
(29) *Déchan:* Z. anal. Chem., **28**, 705.
(30) *Carnot:* Traité d'analyse minérale (2): 366.
(31) *Clausmann:* Bull. Soc. chim. de France, **9**, 188.
(32) *Hibbard:* Ind. Eng. chem., **18**, 57 (1926).
(33) *Cornec et Groh*, Bull. Soc. chim. de France, **31**, 846 (1922).
(34) *Berglund:* Z. anal. Chem., **24**, 184.
(35) *Jannasch et Aschoff:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **1**. 144 et 245.
(36) *Baubigny et Rivals:* Compt. rend., **124**, 859; **125**, 827.
(37) *Weiss:* Repert. d. anal. Chem., **5**, 238.
(38) *White:* Chem. News, **57**, 283 et **58**, 229.
(39) *Schierholz:* Monatshefte f. Chemie, **13**, 1 (1892).
(40) *Bugarszky:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **10**, 387 (1895).
(41) *Andrews:* Journ. am chem. Soc., **29**, 275 (1907).
(42) *Jannasch:* Zeitschr. f. prakt. Chem., **78**, 28.
(43) *Cavazzi:* Gazz. chem. Italia, **13**, 174; Chem. Ztg., **7**, 587.
(44) *Engel:* Compt. rend., **118**, 1263.
(45) *Gooch et Blumenthal:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **80**, 161 (1913).
(46) *Gooch et Cole:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **86**, 401 (1914)
(47) *Weszelszky:* Z. anal. Chem., **39**, 81.
(48) *Mc Culloch:* Chem. News, **60**, 259 (1891).
(49) *Willard et Fenwick:* Journ. am. chem. Soc., **45**, 623 (1923)
(50) *Lang:* Z. anal. Chem., **67**, 60 (1925).

(51) *Berg:* Z. anal. Chem., **69**, 1 (1926).
(52) *Evan:* Journ. soc. chem. Ind., **25**, 1130 (1906).
(53) *Berg:* Z. anal. Chem., **69**, 342 (1926).
(54) *Berg:* Z. anal. Chem., **69**, 396 (1926).
(55) *Mohr:* Z. anal. Chem., **12**, 366.
(56) *Rammelsberg:* Ber. d. d. chem. Ges., **7**, 544.
(57) *Gruyard:* Z. anal. Chem., **18**, 478.
(58) *Lassaigne:* Journ. d. chim. médic., **11**, 57.
(59) *Kersting:* Ann. d. Chem. u. Pharm., **87**, 25.
(60) *Hübner:* Z. anal. Chem., **11**, 397.
(61) *Behrend:* Zeitschr. phys. Chem., **11**, 466 (1893).
(62) *Fenwick:* Dissertation (Michigan), (1922).
(63) *Müller et Aarflot:* Rec. trav. chim. d. P. B., **43**, 874 (1924).
(64) *Janett:* Studie über elektrometrische und konduktometrische Titrationen (Zürich), (1922).
(65) Liebich: Potentiometrische Bestimmungen; Trennung Iod-Brom-Chlor durch Silbernitrat (Dresden, 1920).
(66) *E. Müller:* Elektrometrische Massanalyse, **4**. Aufl., (1926), 104.
(67) *Kolthoff:* Z. anal. Chem., **61**, 229, 332, 369.
(68) *Vortmann:* Z. anal. Chem., **25**, 112.
(69) *Kinnicutt:* Amer. chem. Journ., **4**, 22.
(70) *Withfield:* Amer. chem. Journ., **8**, 421.
(71) *Gooch et Fairbanks:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **9**, 349 (1895).
(72) *Konninck-Meinecke:* Mineralanalyse, **2**, 333 (1891).
(73) *Meyer:* Chem. Ztg., **39**, 708 (1915).
(74) *Baubigny et Chavannes:* Z. anal. Chem., **49**, 374.
(75) *Nihoul:* Zeitschr. f. angew. Chem., **4**, 441 (1891).
(76) *Wense:* Zeitschr. f. angew. Chem., **8**, 13 (1895).
(77) *Erchenbrecher:* Zeitschr. f. angew. Chem., **7**, 636 (1894).
(78) *Kubierschky:* Zeitschr. f. angew. Chem., **7**, 636.
(79) *Schierholz:* Monatshefte f. Chem., **13**, 1.
(80) *Beck:* Chem. Ztg., **39**, 405 (1915).
(81) *Crotogino:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **24**, 225 (1900).
(82) *Luther et Sammet:* Zeitschr. phys. Chem., **53**, 673 (1905). — *Maitland:* Zeitschr. f. Elektrochem., **12**, 263 (1906).
(83) *Müller:* Zeitschr. phys. Chem., **40**, 158 (1902). — *Lewis* et *Rupert:* Journ. am. chem. Soc., **33**, 299 (1911).
(84) *Boericke:* Zeitschr. f. Elektrochem., **11**, 57 (1905). — *Luther et Sammet:* Zeitschr. phys. Chem., **53**, 679 (1905). — *Lewis* et *Storck:* Journ. am. chem. Soc., **39**, 2544 (1917).
(85) *Jakowkin:* Zeitschr. phys. Chem., **20**, 19 (1896).
(86) *Mc Lauchlan:* Zeitschr. phys. Chem., **44**, 600 (1903).
(87) *Crotogino:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **24**, 236 (1900).
(88) *Müller* et *Möllering:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **141**, 111 (1924).
(89) *Hendrixson:* Journ. am. chem. Soc., **43**, 14 et 858 (1921).
(90) *Kolthoff:* Z. anal. Chem., **67**, 411.
(91) *Hahn et Weiler:* Zeitschr. f. anal. Chem., **69**, 420 (1926).
(92) *Willard* et *Young:* Journ. am. chem. Soc., **50**, 1322 (1928).
(93) *Andrews:* Zeitschr. f. anorg. Chem., **36**, 76 (1903).
(94) *Skrabal et Buchta:* Chem. Ztg., **33**, 1184 et 1196 (1909).
(95) *Schützenberger:* Compt. rend., **84**, 389 (1877).

TABLE DES MATIÈRES :

INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE . . . . . Page 7

Méthodes par oxydation fractionnée . . . . . » 7

Méthodes par précipitation fractionnée . . . . . » 12

Méthodes indirectes . . . . . » 13

PARTIE THÉORIQUE . . . . . » 16

PARTIE EXPÉRIMENTALE . . . . . » 23

A. *Dosage du bromure à côté du chlorure* . . . . . » 24

Mode opératoire . . . . . » 50

B. *Dosage de l'iodure à côté de bromure et de chlorure* . » 52

Mode opératoire . . . . . » 61

C. *Dosage du bromure à côté d'iodure et de chlorure* . » 62

Mode opératoire . . . . . » 65

RÉSUMÉ . . . . . » 67

Index bibliographique . . . . . » 69

Table des matières . . . . . » 71

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les produits de condensation de l'urée avec le formol.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 19 Janvier 1931
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.